

2016 7/24 0

**UNTERSUCHUNGEN ZUR GEFÜGESTABILITÄT UND ZUR  
STRUKTUR FROST-TAUSALZ-BEANSPRUCHTER  
POLYMERMODIFIZIERTER ZEMENTGEBUNDENER  
BETONE (PCC)**

Vom Fachbereich für Bauingenieur- und Vermessungswesen  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

Knut Herrmann

aus Bremen



Eingereicht am:	27.11.1996
Mündliche Prüfung am:	27.06.1997
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. K.P. Großkurth
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Schorn

1998

## VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. K.P. Großkurth für die wertvollen Anregungen und Hinweise, die stete Förderung und die engagierte fachliche Diskussion.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Schorn danke ich für sein Interesse an der Arbeit und seine Bereitschaft, die Berichterstattung zu übernehmen.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Hering für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. F. Rostásy für die Übernahme der Prüfung.

Darüber hinaus danke ich allen am Gelingen der Arbeit beteiligten Kollegen und Mitarbeitern des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, namentlich Frau Nicole Laurien, für die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der umfangreichen Untersuchungen.

Braunschweig, im Juni 1998

Knut Herrmann

# INHALT

	Seite
<b>ABKÜRZUNGEN</b>	
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 STAND DER ERKENNTNISSE</b>	<b>3</b>
2.1 Varianten kunststoffhaltiger Betone	3
2.2. Polymermodifizierter zementgebundener Beton (PCC)	4
2.2.1 Thermoplastische Polymeradditive - Aufbau und Filmbildung	4
2.2.2 Gefügebildung und ausgewählte Eigenschaften	10
<b>3 UNTERSUCHTE MATERIALIEN UND CHARAKTERISTISCHE TECHNOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN</b>	<b>18</b>
3.1 Spezifikation der eingesetzten Polymeradditive	18
3.2 Polymermodifizierte Betone (PCC) und eingesetzter Referenzbeton (CC)	27
3.2.1 Frischbetonzusammensetzung und -herstellung	27
3.2.2 Charakteristische Eigenschaften	32
3.2.2.1 Frischbetonkennwerte	32
3.2.2.2 Hydratationswärmeentwicklung	34
3.2.2.3 Festigkeitsentwicklung	40
<b>4 STRUKTURUNTERSUCHUNGEN</b>	<b>46</b>
4.1 Frost-Tausalzangriff	47
4.2 Untersuchungsmethoden	49
4.3 Porosität und Morphologie unbeanspruchter PCC	53
4.4 Porosität und Morphologie Frost-Tausalz beanspruchter PCC	63
4.5 Diskussion	78

	Seite
<b>5    UNTERSUCHUNGEN ZUR GEFÜGESTABILISIERUNG</b>	<b>82</b>
5.1    Wärmebehandlung	83
5.2    Zug- und Druckversuche	85
5.3    Morphologie von wärmebehandeltem PCC	105
5.4    Diskussion	110
<b>6    ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>117</b>
<b>7    LITERATUR</b>	<b>120</b>

## ABKÜRZUNGEN

CC	<u>C</u> ement <u>C</u> oncrete
PC	<u>P</u> olymer <u>C</u> oncrete
PIC	<u>P</u> olymer <u>I</u> mpregnated <u>C</u> oncrete
PCC	<u>P</u> olymer <u>C</u> ement <u>C</u> oncrete
ECC	<u>E</u> poxyde <u>C</u> ement <u>C</u> oncrete
SBR	Polystyrolbutadien
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMMA/PBA	Polymethylmethacrylat/Polybutylacrylat
PVAc/PE/PVC	Polyvinylacetat/Polyethylen/Polyvinylchloride
PVAc/PVeOVa	Polyvinylacetat/Polyversatatester
w/z-Wert	Wasserzementwert
k/z-Wert	Kunststoffzementwert
DDK	<u>D</u> ynamische <u>D</u> ifferenz <u>K</u> alorimetrie
DSC	<u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry
T <sub>G</sub>	Glasübergangstemperatur
T <sub>GS</sub>	Start des Glasübergangsbereiches
T <sub>GE</sub>	Ende des Glasübergangsbereiches
C <sub>3</sub> S	Tricalciumsilicat
C <sub>2</sub> S	Dicalciumsilicat
C <sub>3</sub> A	Tricalciumaluminat
C <sub>4</sub> (AF)	Calciumaluminatferrit
F	Kraft
p	Druck
r	Porenradius
$\sigma_{Hg}$	Grenz-/Oberflächenspannung des Quecksilbers
$\theta$	Kontaktwinkel (Benetzungswinkel).



## 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Insbesondere seit Beginn der achtziger Jahre werden in der Praxis zunehmend Bauwerkschäden an der Witterung ausgesetzten Stahlbetonkonstruktionen festgestellt, wenn sie Beanspruchungen aus der Nutzung oder anwachsenden Umweltbelastungen unterliegen.

Die bei den herkömmlich hergestellten, nicht modifizierten Betonen auftretenden Dauerhaftigkeitsprobleme erfordern somit die Entwicklung neuartiger, dauerhaft wirkender Instandsetzungsbaustoffe zur Behebung vorhandener Bauwerksschäden. Zu diesem Zweck bietet sich die Zementmodifizierung mittels Polymeradditiven an, die dem Bindemittel vorwiegend in Form filmbildender wäßriger Dispersionen bzw. redispersierbarer Pulver auf thermoplastischer Basis oder wasseremulgierbarer duromerer Epoxidharze zugegeben werden. Die Zugabe der Kunststoffe ermöglicht die Anpassung der Betoneigenschaften an anwendungsspezifische Anforderungen. Hierzu zählen Veränderungen der verarbeitungstechnischen Eigenschaften ebenso wie z.B. die Erhöhung des Haftverbundes zwischen Alt- und Instandsetzungssystem sowie die Betonelastifizierung.

Obwohl den polymermodifizierten zementgebundenen Betonen (PCC) im Bereich der Instandsetzung eine bereits große Bedeutung zukommt, sind die gegenwärtig vorliegenden Erkenntnisse über die Widerstandsfähigkeit dieser Baustoffgruppe im Hinblick auf den Frost-Tausalzangriff noch unzureichend.

Die vorliegende Arbeit verfolgt zunächst das Ziel, unter Berücksichtigung der Stoffparameter Polymerart und -menge Grundlagen zur besseren Beurteilung des Frost-Tausalzwiderstandes von PCC zu ermitteln. Neben Untersuchungen zu den technologischen Eigenschaften der eingesetzten Polymeradditive und der damit hergestellten PCC sollen Strukturuntersuchungen zur Porosität und zur Morphologie der Zementstein-Polymermatrix Erkenntnisse über die zementsteinmorphologische Wirkungsweise der Polymeradditive und deren Einfluß auf den Frost-Tausalzwiderstand der hergestellten PCC-Systeme liefern. Dazu werden insgesamt fünf wäßrige, vorwiegend im Instandsetzungsbereich Anwendung findende thermoplastische Polymeradditive auf der Basis von Acrylat, Styrolacrylat, Styrolbutadien und Vinylacetatethylen eingesetzt. Während vier der Additive unter üblichen baupraktischen thermischen Bedingungen verfälscht, ist der Filmbildeprozess bei einem Polymeradditiv auf Basis von Styrolacrylat aufgrund einer über der Gebrauchstemperatur

liegenden Mindestfilmbildetemperatur ohne äußere Erwärmung nicht vollständig sichergestellt.

Zunehmendes Interesse gewinnt darüber hinaus in jüngster Zeit die Anwendung von thermoplastischen Dispersionen zur Betonmodifizierung auch im konstruktiven Betonbau. Hier verspricht man sich neben einem höheren Frost-Tausalzwidehrstand vor allem im Hinblick auf die Dichtigkeit der Betonbauwerke - insbesondere in Bezug auf Risse - und den Korrosionsschutz der Bewehrung eine Verbesserung der Verformbarkeit des Betons bei gleichzeitiger Erhöhung der Betonzugfestigkeit.

Daß thermoplastische Polymeradditive in der Bindemittelmatrix im verfilmtten Zustand durch die Verbesserung der Betonzugkennwerte ideale Voraussetzungen für eine mikrostrukturelle Gefügestabilisierung bieten, wurde bereits nachgewiesen [2, 3]. Ein Festigkeits- und Dehnungszuwachs durch die Polymermodifizierung erfordert allerdings den Einsatz von speziell auf die Anwendung abgestimmten Dispersionen und setzt zudem voraus, daß einerseits die Mindestfilmbildetemperatur des verwendeten Polymeradditivs oberhalb der Gebrauchstemperatur liegt und andererseits zur Aktivierung des Filmbildungsprozesses die im oberen Temperaturbereich des Glasübergangs angesiedelte Mindestfilmbildetemperatur während der Zementhydratation erreicht wird. Ist letzteres nicht gewährleistet, besteht die Möglichkeit, den Filmbildungsprozeß durch eine Wärmebehandlung des Betons zu aktivieren, die in der Praxis ohnehin häufig bei der Serienproduktion von Betonfertigteilen zum Zwecke der Erhärtungsbeschleunigung genutzt wird.

Um eine Brücke zwischen den für die unterschiedlichen Einsatzbereiche benötigten Dispersionstypen zu schlagen, wurde unter Verwendung der im Rahmen der zuvor genannten Untersuchungen zum Frost-Tausalzwidehrstand eingesetzten Styrolacrylatdispersion mit hoher Mindestfilmbildetemperatur, die neben der Anwendung in Instandsetzungsbetonen auch als Zusatzstoff für Beton zugelassen ist, und eines zusätzlich in die Untersuchungen mit einbezogenen Acrylatpulvers mit ebenfalls hoher Mindestfilmbildetemperatur der Frage nachgegangen, welchen Einfluß eine Wärmebehandlung auf die Wirksamkeit der polymeren Gefügeaussteifung und die Struktur im erhärteten PCC hat. Auskunft hierüber sollen Untersuchungen zum Tragverhalten und zur Morphologie an mit diesen Additiven modifizierten Konstruktionsbetonen geben.

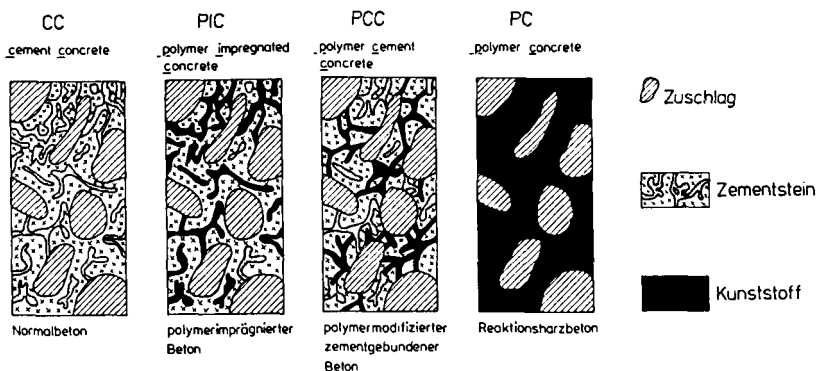


## 2 STAND DER ERKENNTNISSE

### 2.1 Varianten kunststoffhaltiger Betone

Bei den polymerhaltigen Betonen wird in der Literatur zwischen polymerimprägniertem Beton, Reaktionsharzbeton und polymermodifiziertem Beton unterschieden, für die sich in der genannten Reihenfolge aus dem englischen Sprachgebrauch die Abkürzungen **PIC** für **p**olymer **i**mpregnated **c**oncrete, **PC** für **p**olymer **c**oncrete und **PCC** für **p**olymer **c**ement **c**oncrete international eingeführt haben [4 bis 7].

Wie die schematischen Darstellungen in Bild 1 verdeutlichen, handelt es sich beim **PIC** um einen konventionell aus Zuschlag und Zementstein zusammengesetzten Normalbeton (kurz **CC** für **c**ement **c**oncrete), dessen Kapillarporen nach dem Erhärten von der Bauteiloberfläche ausgehend mit vernetzbaren niedrigviskosen Reaktionsharzen gefüllt werden. Beim **PC** wird dagegen der im Normalbeton als Bindemittel übliche Zementstein vollständig durch Reaktionsharze ersetzt, während der im folgenden näher betrachtete **PCC** eine Stoffvariante darstellt, bei der den herkömmlichen Betonkomponenten organische Bindemittel durch Mischen zugemengt werden.



**Bild 1:** Varianten kunststoffhaltiger Betone [2]

Als organische Bindemittel finden vorwiegend filmbildende, bereits als fertiges Polymerisat in Form wäßriger Dispersionen oder redispersierbarer Pulver angebotene thermoplastische Polymere Verwendung, da die Polymerisation von Monomeren im wäßrigen alkalischen Milieu des hydratisierenden Zements ein Problem darstellt [8, 9]. Ferner kommen wasseremulgierbare, aus den Komponenten Harz und Härter sowie ggf. Beschleuniger zusammengesetzte flüssige duromere Reaktionsharze zum Einsatz, deren noch unvernetzte Einzelkomponenten feindispers dem Frischbeton beigemischt werden. Die Erhärtung des Betons sowie die Vernetzung des Harzsystems verlaufen parallel zueinander unter Bildung des sogenannten „epoxidharzmodifizierten Betons“, der in der Literatur unter dem angelsächsischen Kürzel ECC für epoxide cement concrete bekannt ist und sich damit gegenüber der hier untersuchten, in der Praxis üblicherweise eingesetzten thermoplastischen Modifizierungsform abgrenzt [5].

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß der Begriff Beton hier und in den nachstehenden Abschnitten auch für Mörtel steht, da der Mörtel beim PCC aufgrund seiner beton-typischen Gefügebesehaffenheit als Beton mit geringerem Größtkorndurchmesser angesehen werden kann.

## **2.2 Polymermodifizierter zementgebundener Beton (PCC)**

### **2.2.1 Thermoplastische Polymeradditive - Aufbau und Filmbildung**

Unter den zur Modifizierung eingesetzten Dispersionen wird im Bauwesen eine Verteilung eines Polymers (disperse Phase) in einem Dispersionsmittel bestehend aus Wasser (fluide Phase) verstanden. Die Herstellung wäßriger Polymerdispersionen erfolgt in der Regel durch Emulsionspolymerisation verschiedener niedermolekularer Bausteine des Polymers, in dem die Monomere mittels Emulgatoren in Form kleinster Tropfen in Wasser dispergiert werden. Durch Zugabe von Wärme, Aktivatoren und/oder Katalysatoren wird der Polymerisationsprozeß eingeleitet. Zur Modifikation hydraulischer Bindemittel werden polymerisierte Molekülknäuel in einem Größenbereich von ca. 0,1 bis 3 µm verwendet. Die Dispersionen weisen in der Regel einen polymeren Festkörpergehalt zwischen 40 und 60 M.-% auf [10 bis 12].

Während die Verknüpfung innerhalb der Makromoleküle auf chemischen Bindungen beruht und sich demzufolge durch starke Bindungskräfte auszeichnet, bestehen zwischen den Polymerketten üblicherweise nur geringe Anziehungskräfte [13]. Letztere führen dazu, daß so aufgebaute Polymere eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zahlreicher Eigenschaften wie z.B. des Festigkeits- und Verformungsverhaltens aufweisen und schmelzbar sind. Sie werden deshalb als thermoplastisch bezeichnet. Die Molekülfäden derartiger, zur Modifizierung von Betonen verwendeter Polymere sind ungleichmäßig miteinander verknäult und bilden somit einen amorphen Molekülaufbau.

Der charakteristische thermische Kennwert der amorphen Thermoplaste ist die Glasübergangstemperatur  $T_G$ . Unterhalb des von ihr eingeleiteten Glasübergangs befindet sich ein amorpher Kunststoff im sogenannten Glaszustand. Er verhält sich hart und spröde, da die Behinderung der Brownschen Bewegung durch die Molekülnachbarn so groß ist, daß diese gewissermaßen einfrieren. Mit zunehmender Temperatur werden die Bindungskräfte zwischen den Ketten geringer; aufgrund der thermischen Energiezufuhr erhöht sich die Molekülbeweglichkeit, bis schließlich mit Erreichen der Glasübergangstemperatur die Rotationsbewegung der Kettensegmente einsetzt und der Kunststoff zu erweichen beginnt. Diese Zustandsänderung ist in dem sich anschließenden gummielastischen Bereich mit einem raschen Abfall der Festigkeit und einer starken Dehnungszunahme verbunden. Eine weitere Temperaturzunahme führt aufgrund der zunehmenden Eigenbewegung der Molekülketten zum Fließen mit unter mechanischer Belastung zunächst vorwiegend plastischem und bei höheren Temperaturen viskosem Fließverhalten, bis letztendlich eine Temperatur erreicht wird, bei der die Zersetzung des Kunststoffs einsetzt. Alle bis zur Zersetzungstemperatur durchlaufenen Aggregatzustände sind durch Abkühlen umkehrbar. Mithin sind amorphe Thermoplaste reversibel schmelzbar [13].

Für die derzeit gebräuchlichsten in Dispersionen eingesetzten Polymere sind die Glasübergangstemperaturen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Um das mechanische und physikalische Eigenschaftsbild des verfestigten Polymers den Erfordernissen unterschiedlicher praktischer Anwendungsfälle anzupassen, können die Polymerisate durch geeignete Kombination verschiedener, z.B. harter oder weicher

Polymer	Glasübergangstemperatur $T_g$ [°C]
Polybutadien	-87
Polyethylen	-77 bis -70
Polyvinylacetat	+30 bis +37
Polyvinylpropionat	+7 bis +8
Polystyrol	+90 bis +95
Polymethylacrylat	+5 bis +8
Polymethylmethacrylat	+50 bis +55
Polyethylacrylat	-22 bis -27
Polyacrylnitril	+100 bis +106

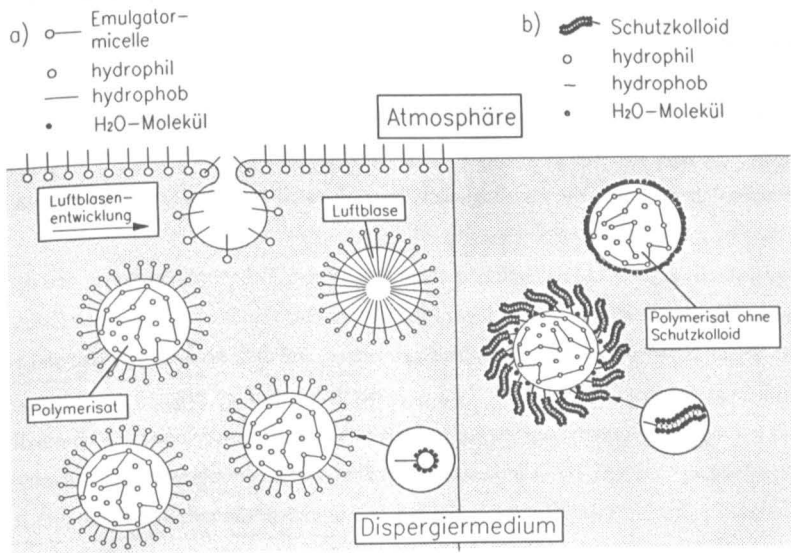
**Tabelle 1:** Glasübergangstemperaturen von in Dispersionen eingesetzten Polymeren [8]

Monomere zum Copolymer polymerisiert werden. Zudem besteht die Möglichkeit, durch Einpolymerisieren von schwer hydrolysierbaren Monomeren die chemische Beständigkeit des Kunststofffilms gegenüber der Alkalität des Betons zu erhöhen [8, 13, 14]. Hierdurch ließen sich die in der Vergangenheit bei einigen Kunststofftypen im PCC aufgetretenen Verseifungsprobleme weitgehend eliminieren.

Unter dem Einfluß der Schwerkraft strebt die Polymerdispersion unter Zusammenlagerung der Polymerteilchen den Übergang in thermodynamisch stabilere Zustände an. Um das Agglomerieren der Polymere in der Dispersion zu verhindern, werden die polymeren Teilchen durch Dispergierhilfen im Dispersionswasser fein verteilt in der Schwebe gehalten. Unterschieden werden dabei zwei prinzipiell verschiedene Wirkungsmechanismen (Bild 2), nämlich die der Schutzkolloide und die der rein elektrostatisch wirkenden Dispergierhilfen [8,12]. Letztere sind zumeist Emulgatoren (Tenside), deren Moleküle je einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil enthalten. Die Tensidmoleküle adsorbieren sich mit ihren hydrophoben Enden am gleichfalls hydrophoben Polymer, womit die Polymerteilchen durch Micellbildung palisadenartig umhüllt werden (Bild 2a). Die hydrophilen Teile der Moleküle sind gegen das umgebende Wasser gerichtet, was dazu führt, daß sich der Gesamtkomplex aus Teilchen von adsorbierten Tensiden hydrophil verhält. Das von der

polarisierten Emulgatorschutzhülle erzeugte Abstoßungspotential hält dabei die Polymerpartikel auf Distanz, um ihr irreversibles Verschmelzen im Dispersionswasser zu verhindern. Aufgrund der hohen Oberflächenaktivität der Emulgatoren können sich die Moleküle aber auch an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft anlagern, womit die Gefahr besteht, daß während des Anmachens des Frischbetons Luftblasen durch micellar gelöste Emulgatoren von der Oberfläche ins Bindemittel gezogen werden [14 bis 16]. Um den ungewünschten Luftporeneintrag während des Homogenisierens des Zementleims zu verhindern, werden dem Stabilisierungssystem der Dispersion entweder bereits werkseitig oder gesondert bei der Mischungsherstellung Entschäumer zugegeben.

Bei den zur Stabilisierung eingesetzten Schutzkolloiden handelt es sich dagegen um stark hydrophile polymere Stoffe, die die dispergierenden Partikel mit einem extrem hydrophilen Film umhüllen (Bild 2b). Durch die Bindung vieler Wassermoleküle an oder in ihrer Struktur wird die Benetzbarkeit der polymeren Teilchen im Wasser stark erhöht und die Dispersion durch die damit erhöhten Oberflächenkräfte stabilisiert [8].



**Bild 2:** Stabilisierung von Dispersionen durch a) Emulgatoren infolge Micellbildung und b) Schutzkolloide [nach 8 und 14]

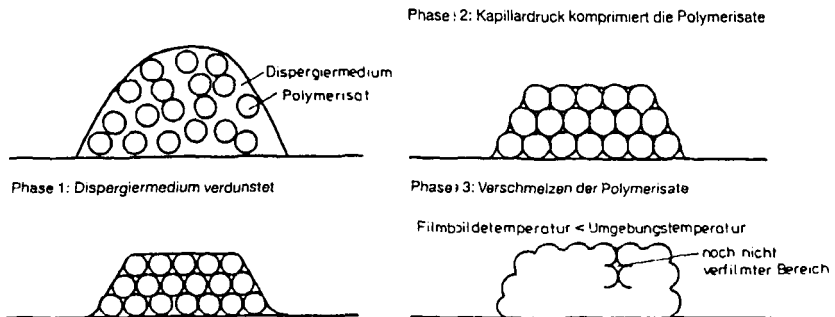
Die zur Modifizierung zementgebundener Betone eingesetzten Dispersionen werden üblicherweise durch beide genannten Mechanismen stabilisiert, da die Emulgatoren in der Regel als Dispergierhilfen bei der Emulsionspolymerisation verwendet werden und in Kombination mit den Schutzkolloiden die Lagerfähigkeit und die Verarbeitbarkeit maßgeblich beeinflussen und diese beträchtlich erhöhen können [17]. Die Polymerteilchen selbst haben auf die genannten Eigenschaften keinen wesentlichen Einfluß, da der Kunststoff durch die Tenside und Schutzkolloide vom Wasser abgeschirmt ist. Das Polymer bestimmt nach Entweichen des Dispersionswassers die Eigenschaften des verfestigten Endproduktes.

Unter den ebenfalls der Betonmodifizierung dienenden Redispersionspulvern versteht man speziell formulierte Dispersionen, die in den pulverförmigen Zustand gebracht werden, sich dann aber nach Zugabe von Wasser bei bauüblichen Temperaturen wieder in die ursprüngliche Dispersion mit ihrem typischen Eigenschaftsbild überführen lassen [18]. Die Herstellung erfolgt durch Sprühtrocknung, indem sich fein zerstäubte Dispersionsteilchen bei einem Trocknungsvorgang durch heiße Luft zu Kugeln zusammenlagern. Die dabei entstehenden Teilchengrößen der Pulver sind mit bis zu ca. 40 µm wesentlich größer als die Polymerteilchen in einer Dispersion. Um die irreversible Verfilmung bzw. Verklebung der Teilchen bei der Trocknung zu verhindern, werden diese mit wasserlöslichen Schutzkolloiden ausreichender Menge umhüllt. Beim Redispergieren in Wasser löst sich das Schutzkolloid dann auf und die ursprünglichen Dispersionsteilchen werden wieder erhalten.

Eine wesentliche Eigenschaft der wäßrigen thermoplastischen Polymerdispersionen und der redispergierten Pulver ist ihre Fähigkeit zur Filmbildung [14, 19]. Die Bildung eines festen, geschlossenen, homogenen Films setzt allerdings voraus, daß die Makromoleküle physikalisch miteinander verschlaufen. Dafür muß sich der Kunststoff im erweichten Polymerzustand mit der dann vorherrschenden hohen Molekülbeweglichkeit befinden, da unterhalb des Glasübergangsbereichs die energetischen Verhältnisse ein Verschlaufen der Polymerpartikel nicht gestatten. Die für die Verfilmung erforderlichen thermischen Bedingungen werden durch eine üblicherweise am Ende des Glasübergangsbereichs liegende Temperatur charakterisiert, die gemäß DIN 53787 [20] als Mindestfilmbildetemperatur bezeichnet wird.

Die Verfestigung des Naßfilms vollzieht sich zu dem Zeitpunkt, an dem durch Verdunsten oder Abwandern einer bestimmten Menge Wasser das vom Dispersiersystem erzeugte Abstoßungspotential geringer und schließlich unwirksam wird, so daß die Polymerpartikel miteinander in Berührung gebracht werden (Bild 3, Phase 1). In den verbliebenen Hohlräumen wächst der Kapillardruck zwischen den einzelnen Teilchen durch Entzug des Restwassers an, wodurch die Polymerpartikel aneinander gepreßt werden (Phase 2). Bei hinreichend großem Kapillardruck werden die plastischen Teilchen schließlich deformiert, so daß auch eventuell noch vorhandene Hohlräume weitestgehend ausgefüllt werden und die Teilchen an ihren Berührungsstellen verschmelzen, sofern die Umgebungstemperatur oberhalb der Mindestfilmbildetemperatur liegt (Phase 3). Das Wasser wird während der Filmbildung aus dem Film herausgedrückt oder diffundiert hinaus.

Kommt es aufgrund einer zu geringen Umgebungstemperatur nicht zu dem zuvor beschriebenen Verschmelzen, trocknet die Kunststoffdispersion zu einer inhomogenen, pulverigen oder rissigen Schicht auf. Aufgrund der thermomechanischen Materialeigenschaften besteht aber die Möglichkeit, die in Pulverform globular vorliegenden Polymerpartikel durch eine nachträglich durchgeführte Wärmebehandlung sekundär zu verfilmen [19]. Neben der Temperatur beeinflusst auch die Umgebungsfeuchte den Filmbildeprozeß. Bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit geht die Filmbildung nur sehr langsam vor sich, während in Wasserdampf gesättigter Atmosphäre eine Verfestigung nicht möglich ist [8, 14].



**Bild 3:** Mehrstufiger Prozeß der Filmbildung nach [14]

### 2.2.2 Gefügeausbildung und ausgewählte Eigenschaften

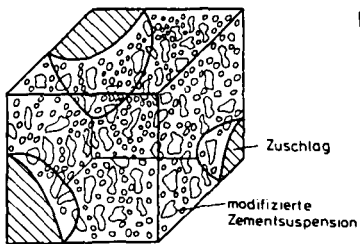
Die zur Modifizierung eingesetzten Polymeradditive haben auf die Verarbeitbarkeit von polymermodifizierten Frischbetonansätzen allgemein eine verflüssigende Wirkung, welche die Absenkung des w/z-Werts erlaubt, was prinzipiell eine Erhöhung der Dauerhaftigkeit zur Folge hat. So zeigen PCC z.B. auf der Basis gleicher Wasserzementwerte bei gleichzeitig gutem Zusammenhaltevermögen eine wesentlich plastischere Konsistenz als herkömmlich hergestellte, nicht modifizierte Vergleichsbetone. Zudem bewirkt der Dispersionszusatz in der Regel eine bessere Haftung des Frischbetons auf dem Untergrund [21 bis 25].

Während der Erhärtung laufen die Zementhydratation und die Verfilmung der Polymerdispersion simultan ab, wobei die Hydratation der Filmbildung im allgemeinen etwas voranschreitet [26]. Es entsteht ein Zwei-Phasen-System aus Zementgel und Polymergerüst. Der Prozeß der Gefügeentwicklung wird von Konietzko [21] wie folgt beschrieben: Im homogenisierten Frischbetonansatz liegt die aus Zement, Kunststoffdispersion und Zugabewasser bestehende Bindemittelsuspension zusammen mit den Zuschlagkörnern vor (Bild 4, Phase 1). Mit dem Einsetzen der Zementhydratation wachsen die Reaktionsprodukte ausgehend von den Klinkerpartikeln in die wassergefüllten Zwischenräume, so daß die Polymerteilchen durch die sich in ihrem Volumen vergrößernden Hydratationsprodukte verdrängt werden (Phase 2). Im Verlauf der Hydratation der Zementklinkerphasen wird ein zunehmender Teil des Zugabewassers chemisch gebunden und damit der Dispersion entzogen. Hierdurch verringert sich der Abstand der Polymerteilchen, und erste instabil dispergierte Partikel beginnen zu agglomerieren. Die Struktur des sich mit fortschreitender Verfestigung (Phase 3) im erhärteten PCC ausbildenden polymeren Gefüges (Phase 4) wird von den thermischen Bedingungen und dem Polymergehalt maßgeblich beeinflusst.

Sofern die Mindestfilmbildetemperatur des verwendeten Polymers überschritten wird, verschmelzen die Polymerpartikel gemäß den Ergebnissen rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen während der Zementhydratation zu einem Film [27, 28]. Bei Kunststoffanteilen von ca. 5 bis 15 M.-% (bezogen auf das Zementgewicht) kommt es zur Ausbildung eines zusammenhängenden, verzweigten Polymergerüsts, das den Zementstein in Form stegartiger Brücken oder poröser Polymermembranen durchsetzt. Die Polymermatrix

00057877  
 28.10.2014





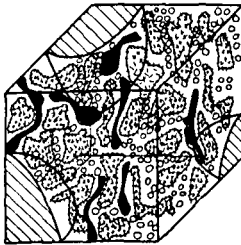
Phase 1: Homogenisierter PCC

- Polymerpartikel
- Zementkorn



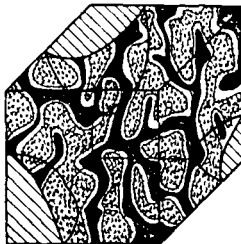
Phase 2: Einsetzende Zement-hydratation, partielle polymere Agglomeratbildung

- hydratisierendes Zementkorn



Phase 3: Fortschreitende Gefügeverfestigung mit bereits verfilmten Polymerpartikeln

- verfilmtes Polymer



Phase 4: Erhärtete polymer-mineralische Bindemittelmatrix

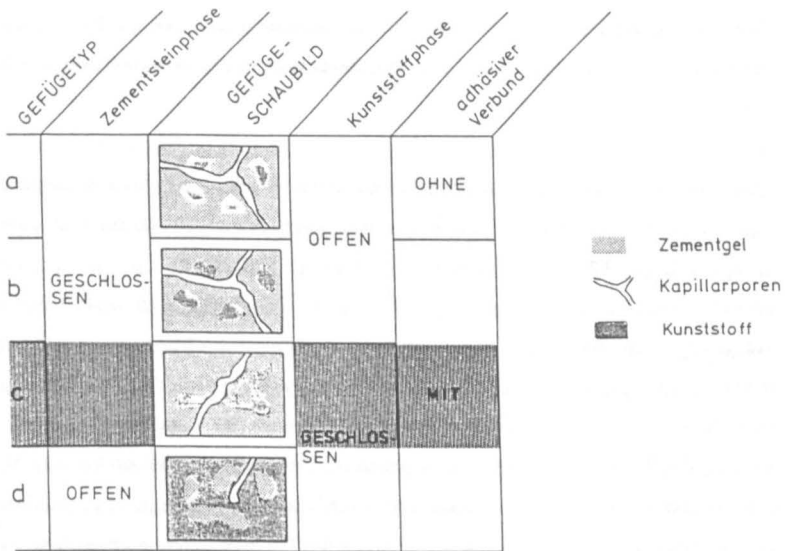
- polymere Matrix
- mineralische Matrix

Bild 4: PCC-Strukturmodell [21]

koppelt dabei kraftschlüssig an die Zuschlagkörner an und bildet somit ein wichtiges Strukturelement zur Übertragung von Zugkraftanteilen innerhalb des Gefüges. Bei einem nennenswert höheren Kunststoffgehalt ab ca. 20 M.-% des Zementgewichts liegt nach den Untersuchungen von Franke und Böttcher [28] ein Bindemittel vor, bei dem der mineralische Bestandteil in eine Kunststoffgrundmatrix eingebettet ist. Kunststoffgehalte unterhalb von ca. 5 M.-% führen demgegenüber zur Bildung einzelner, räumlich kaum mehr verknüpfter Kunststoffstränge.

Wird dagegen der Filmbildeprozeß bei Zugabe von Polymerdispersionen mit hoher Mindestfilmbildetemperatur durch die während der Hydratation auftretende Wärme nicht aktiviert, verharren die Polymeradditive infolge ihrer unzureichenden Molekülbeweglichkeit in ihrer globularen Gestalt und stellen somit gleichsam einen inerten Füller in der Zementsteinmatrix dar. Die globularen Teilchen sind an ihren Kontaktstellen lediglich durch Adhäsionskräfte, nicht aber durch Molekülverschlaufungen miteinander gekoppelt [21, 27].

Schorn [23] faßt die im erhärteten PCC gegebene Variationsbreite des Erscheinungsbildes der Bindemittelmatrix ohne Nennung zugehöriger Kunststoffgehaltsspannen durch die in Bild 5 dargestellten vier charakteristischen Formen der Kunststoffeinlagerung im Zementstein zusammen, die er als Gefügetyp „a“, „b“, „c“ und „d“ bezeichnet. Der Gefügetyp „a“ besteht demnach aus einer geschlossenen Zementsteinmatrix mit darin enthaltenen Kunststoffpartikeln, die keinen Verbund mit dem anorganischen Bindemittel haben. Das Gefüge „b“ ist durch eine geschlossene Zementsteinphase und eine offene Kunststoffphase gekennzeichnet, jedoch geht der Kunststoff im Gegensatz zum Gefügetyp „a“ einen adhäsiven Verbund mit den Komponenten Zuschlag und Zementstein ein. Bei hinreichendem Kunststoffgehalt kommt es zur Ausbildung einer geschlossenen Kunststoffphase mit adhäsiven Verbund neben einer ebenfalls geschlossenen Zementsteinphase und der Zuschlagkomponente (Gefügetyp „c“). Bei dem Gefügetyp „d“ handelt es sich dagegen um eine Gefügeform mit derartig hohem Kunststoffanteil, daß die Merkmale eines zementgebundenen Stoffes nicht mehr erfüllt sind.



**Bild 5:** Einteilung der Gefüge von PCC-Materialien nach [23]

Angesichts der Verschiedenartigkeit der in Abhängigkeit vom Polymergehalt erzielbaren Polymermatrix sind signifikante Unterschiede im Werkstoffverhalten der skizzierten PCC-Typen untereinander und im Vergleich zum herkömmlichen Beton unter mechanischer Belastung sowie beim physikalischen oder chemischen Angriff zu erwarten.

Über Untersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von Kunststoffen im Betongefüge gegenüber äußeren Spannungen berichtet Henschel [29]. Nach seinen Erkenntnissen können im Klima 23/50 bzw. 30/63 gelagerte Prüfkörper, bei denen es durch Einsatz von Polymeradditiven niedriger Mindestfilmbildetemperatur zur Verfilmung der Polymerpartikel gekommen ist, erst ab Kunststoffzementwerten von 0,04 bis 0,06 wirksam werden und die gegenüber Normalbeton gewünschten Eigenschaftsveränderungen des erhärteten Baustoffs herbeiführen. Derart modifizierte Instandsetzungsbetone zeichnen sich in der Regel durch eine Verringerung von Druckfestigkeit und Elastizitätsmodul sowie eine Zunahme der Dehnfähigkeit und Biegezugfestigkeit aus. Dagegen ließen permanent wassergelagerte PCC wegen der für die Filmbildung ungünstigen Umgebungsbedingungen in der Regel keine

Wirksamkeit des Polymeranteils erkennen. Sie verändern lediglich die Frischbetoneigenschaften, ohne jedoch signifikante Eigenschaftsverbesserungen des erhärteten Baustoffs zu erzielen.

Den Einfluß der Höhe der Glasübergangstemperatur auf die mechanischen Eigenschaften von polymermodifiziertem Konstruktionsbeton untersuchten Großkurth und Konietzko [2, 3, 21]. Dabei führten sie u.a. temperaturabhängige Druck- und zentrische Zugversuche an PCC durch, zu deren Herstellung Polymeradditive mit Mindestfilmbildetemperaturen von ca. 0, 30 und 90°C verwendet wurden. Unter üblichen Hydratations- und Gebrauchstemperaturen ergab sich bei dem Kunststoff mit der niedrigen Mindestfilmbildetemperatur von 0°C ein zusammenhängendes Polymergerüst, womit die Voraussetzung für die Mitwirkung des Polymers am Lastabtrag gegeben ist. Dem steht aber bei praktischen Bauteiltemperaturen die erhebliche Zunahme der Betonduktilität bei gleichzeitiger Reduzierung der Betonzug- und Druckfestigkeit entgegen, da das Polymer dann im erweichten Zustand oberhalb der Glasübergangstemperatur vorliegt. Eine nennenswerte Stabilisierung des Betongefüges durch die Polymermatrix konnte dagegen bei Prüftemperaturen unterhalb des polymeren Glasübergangsbereichs in Form einer erhöhten Betonzugfestigkeit festgestellt werden.

Liegt demgegenüber der Glasübergangsbereich wie bei dem Additiv mit einer Mindestfilmbildetemperatur von 90°C oberhalb der durch die Hydratationswärme erreichten Temperatur, so findet keine Polymermatrixbildung im Zementstein statt. Die Untersuchungen bestätigen, daß die Polymerteilchen in diesem Fall lediglich Füllstoffcharakter besitzen. Insofern können sie das Gefüge nicht wirksam aussteifen. Durch eine Wärmebehandlung des Festbetons war es jedoch möglich, den Filmbildeprozeß nachträglich einzuleiten. Bei Gebrauchstemperatur wirkte sich die dann glasartig erstarrte Polymermatrix im PCC zugfestigkeitssteigernd aus. Dagegen kehren sich die Verhältnisse unter Druckbeanspruchung aufgrund der gegenüber den mineralischen Betonbestandteilen ungleich geringeren Druckfestigkeit der Polymeradditive um.

Bezüglich des Verhaltens von PCC gegenüber Frost- und Frost-Tausalzangriffen dokumentieren Untersuchungen verschiedener Autoren, daß durch die Zugabe von thermoplastischen

Polymeradditiven die Widerstandsfähigkeit des Betons gegenüber herkömmlichem Beton zum Teil erheblich verbessert werden kann [8, 30 bis 33].

Schießl et al. [30] stellten in ihren Untersuchungen an styrolbutadienmodifiziertem Beton bei einem Kunststoffzementwert von 0,10 nach 100 Frost-Tauwechseln ohne Tausalzeinwirkung eine Verminderung des versuchsbedingten Abwitterungsverlusts im Vergleich zum Normalbeton um ca. 80 % fest. Nach Nägele [8] bewirken geringe Polymeranteile ( $k/z = 0,05$ ) einen höheren Frost-Tauwiderstand als größere Dispersionsmengen. Zur gleichen Erkenntnis kamen auch Ohama und Shiroshida [32], während Su [31] dagegen von einem mit zunehmendem Polymergehalt verbesserten Frostwiderstand berichtet.

Als Ursache für den erhöhten Widerstand werden in [8] und [30] durch die Dispersion in den Beton eingebrachte Luftporen genannt, die ausweislich einer stereomikroskopischen Beurteilung der Betonbruchflächen eine ähnliche Größe wie durch konventionelle Luftporenbilder eingebrachte Mikroluftporen haben. Ohama und Shiroshida [32] führen die erhöhte Frost-Tauwiderstandsfähigkeit von PCC ebenfalls auf die infolge der Polymerzugabe unterschiedliche grobporigere Porengrößenverteilung zurück, was Su [31] anhand von Porositätsuntersuchungen an modifizierten Zementleimen und Betonen allerdings nicht bestätigt. Als Hauptursache für den erhöhten Frost-Tauwiderstand nennt Su stattdessen ein durch das Polymer bewirktes geringeres Wasseraufnahmevermögen der PCC-Probekörper, wodurch die Menge des gefrierenden Wassers in der Probe während des Versuchs von vornherein geringer ist. Der Wassergehalt der Proben soll somit unterhalb des kritischen Sättigungsgehaltes bleiben, wodurch sich beim PCC ein höherer Widerstand gegenüber Frosteinwirkung ergebe.

Den Einfluß von Tausalzen untersuchten Su [31] wie auch Øye [33] an mit 3 %iger NaCl-Lösung beanspruchten PCC-Systemen. Als Beurteilungskriterium für den Frost-Tausalzwiderstand wurde die Abwitterungsrate bestimmt.

Die von Su untersuchten styrolacrylatmodifizierten Betone ließen bei Polymergehalten von mindestens 11 M.-% einen verbesserten Frost-Tausalzwiderstand erkennen, der sich mit zu-

nehmendem Polymergehalt noch erhöhte. Gegenüber kunststofffreien Prüfkörpern ergaben sich bei den PCC-Proben günstigstenfalls auf ein Achtel reduzierte Abwitterungsraten.

Øye variierte in seinen Untersuchungen neben dem Polymergehalt auch die Polymerart und den Wasserzementwert. Mit thermoplastischen Dispersionen auf Basis von SBR, PMMA, PMMA/PBA, PVAc/PE/PVC und PVAc/VeOVA modifizierte Betone zeigten bei niedrigem Polymergehalt von ca. 5 M.-% einen hohen und bei größeren Polymergehalten bis zu ca. 20 M.-% einen sehr hohen Frost-Tausalzwidehrstand gemäß der Klassifizierung nach der Schwedischen Norm SS 137236 (zitiert in [33]). Der Frost-Tausalzwidehrstand des im Rahmen dieser Normprüfungen eingesetzten nichtmodifizierten Normalbetons ist hingegen als unzureichend einzustufen. Mit steigendem Wasserzementwert nimmt der Frost-Tausalzwidehrstand generell ab.

Als Ursache für den beobachteten größeren Frost-Tausalzwidehrstand der PCC werden zum einen der gegenüber Normalbeton - wie auch in Untersuchungen zum Frostangriff in [7] und [30] festgestellt - erhöhte Luftporengehalt [33], zum anderen die verminderte Wasseraufnahme der untersuchten PCC angeführt [31, 33].

Der Frost- und Frost-Tausalzwidehrstand polymermodifizierter Instandsetzungsbetone muß gemäß den derzeit gültigen Regelwerken des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen [34]) und des Bundesministers für Verkehr (ZTV-SIB 90 [35]) gesondert nachgewiesen werden. Die entsprechenden Prüfungen erfolgen an als Reprofilierungsplatten dienenden Verbundkörpern. Als Beurteilungskriterium wird die Haftzugfestigkeit nach durchgeführter Frost- bzw. Frost-Tausalzbeanspruchung herangezogen.

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verfolgte Thematik lassen sich aus dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Hinsichtlich des Frost-Tau- und Frost-Tausalzwidehrstandes von PCC besteht in der wissenschaftlichen Diskussion weitgehende Übereinstimmung, daß durch die Zugabe von thermoplastischen Polymeren der Frostwidehrstand gegenüber herkömmlichen Betonen

verbessert werden kann. Die Kenntnisse über den Einfluß der Polymerart und -menge auf die Frostwiderstandsfähigkeit und deren Ursache sind derzeit allerdings noch unzureichend, da die bis heute vorliegenden Untersuchungsergebnisse sich in den genannten Punkten zum Teil widersprechen. Unzureichend sind darüber hinaus die Erkenntnisse über etwaige strukturelle Gefügeveränderungen durch den Frost- bzw. Frost-Tausalzangriff beim PCC.

- Bei der Erhärtung von polymermodifizierten zementgebundenen Betonen verschmelzen die Polymerpartikel thermoplastischer Additive bei Temperaturen oberhalb der polymer-spezifischen Mindestfilmbildetemperatur zu einem Film unter Ausbildung einer für den Lastabtrag geeigneten zusammenhängenden Polymermatrix. Sie bewirkt im Gebrauchszustand bei Temperaturen unterhalb des polymeren Glasübergangs eine nennenswerte Stabilisierung des Betongefüges in Form einer erhöhten Betonzugfestigkeit.
- Die Nutzung des Festigkeitszuwachses durch die Polymermodifizierung unter üblichen Gebrauchstemperaturen setzt voraus, daß einerseits die Mindestfilmbildetemperatur des eingesetzten Polymeradditivs oberhalb der Gebrauchstemperatur liegt und andererseits zur Aktivierung des Filmbildeprozesses die im oberen Temperaturbereich des Glasübergangs angesiedelte Mindestfilmbildetemperatur während der Zementhydratation erreicht wird. Ist letzteres nicht gewährleistet, besteht die Möglichkeit, den Filmbildeprozeß durch eine Wärmebehandlung des Frischbetons oder des bereits erhärteten Festbetons einzuleiten.

### 3      **UNTERSUCHTE MATERIALIEN UND CHARAKTERISTISCHE TECHNOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN**

#### 3.1      **Spezifikation der eingesetzten Polymeradditive**

Für die Untersuchungen wurden die in Tabelle 2 durch ausgewählte Kennwerte charakterisierten Polymeradditive eingesetzt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit D1 bis D5 und P1 bezeichnet werden. Es handelt sich im einzelnen um fünf wäßrige thermoplastische Dispersionen auf der Basis von

- Vinylacetatethylen (D1),
- Reinacrylat (D2),
- Styrolbutadien (D3)
- Styrolacrylat (D4 und D5)

sowie um ein redispergierbares thermoplastisches Acrylatpulver auf der Basis von

- Polymethylmethacrylat (P1).

Letzteres stellt ein Homopolymerisat dar, während es sich bei den Kunststoffen der Dispersionen D1 bis D5 um Copolymerisate mit den in Spalte 3 der Tabelle 2 genannten Polymerverhältnissen handelt. Basismaterialien des Reinacrylats D2 sind Methylmethacrylat und Butylacrylat.

Alle Additive wurden speziell zum Modifizieren von zementgebundenen mineralischen Bindemitteln entwickelt. Während die Dispersionen D1 bis D4 ausschließlich in handelsüblichen Instandsetzungssystemen breite Anwendung finden, kommt das Produkt D5 sowohl im Instandsetzungsbereich als auch zur Eigenschaftverbesserung von Beton im Konstruktionsbereich zum Einsatz. Es ist vom Deutschen Institut für Bautechnik als Betonzusatzstoff nach DIN 1045 [1] zugelassen. Für den gleichen Anwendungsbereich wurde auch das Pulver P1 von der bauchemischen Industrie neuentwickelt, das im Rahmen dieser Arbeit erstmalig zur Modifizierung von Beton verwendet wird.



Für die Kombination mit zementgebundenen mineralischen Bindemitteln wird die Zugabe eines Entschäumungsmittels für das Produkt P1 mit ca. 4 M.-% bezogen auf das Pulvergewicht des Polymers empfohlen. Den Dispersionen D1 bis D5 sind nach Herstellerangaben bereits werksseitig Entschäumer zugesetzt worden. Mengenangaben machten die Hersteller hierzu nicht.

Polymeradditiv	Basismaterial	Polymer-Verhältnis [M.-%]	Festkörpergehalt [M.-%]	Mindestfilmbildetemperatur [°C]	mittlere Teilchendurchmesser [µm]	pH-Wert [-]	Dispersions- und (Polymerdichte) [g/cm <sup>3</sup> ]
D1	Vinylacetat-ethylen	ca. 75:25	54-56	ca. 0	0,5-2,0	4 - 5	1,07 (1,131)
D2	Acrylat (Methylmethacrylat-Butylacrylat)	ca. 50:50	49-51	ca. 14	0,1-0,2	9 - 10	1,04 (1,082)
D3	Styrolbutadien	ca. 65:35	50	ca. 14	0,1-0,2	10,5	1,02 (1,038)
D4	Styrolacrylat	ca. 60:40	50	ca. 20	0,1	7 - 8,5	1,03 (1,060)
D5	Styrolacrylat	nicht bekannt	51	ca. 32	0,2-0,3	7 - 9	1,04 (1,078)
P1	Acrylat (Methylmethacrylat)	100	100	ca. 60-70	n.a.	4 - 5	-- (1,02)

D = wäßrige Dispersion    P = redispergierbares Pulver    n.a. = nicht angegeben

**Tabelle 2:** Verwendete Polymeradditive und ausgewählte Kennwerte (Herstellerangaben)

Um neben den in Tabelle 2 zusammengestellten Kennwerten weitere Erkenntnisse über das thermomechanische Verhalten der Additive im verfilmten Zustand zu erhalten, wurden Zugprüfungen an oberhalb der jeweiligen polymerspezifischen Mindestfilmbildetemperatur hergestellten Polymerfilmen bei unterschiedlichen, vor allem im Glasübergangsbereich der jeweiligen Polymere abgestuften Temperaturen und bei Raumtemperatur als Vergleichszustand durchgeführt.

Zur Herstellung der Filme wurden zunächst die wäßrigen Dispersionen D1 bis D5 und das zuvor im Wasser redispergierte Pulver P1 im Normalklima DIN 50014-23/50-2 [36] auf

Glasplatten gegossen. Während die Filmbildung bei den Additiven D1 bis D4 aufgrund der niedrigen Mindestfilmbildetemperatur unter den herrschenden Temperaturbedingungen mit dem Verdunsten des Wassers stattfand, wurde der Filmbildeprozeß bei dem Styrol-acrylat D5 und dem Acrylatpulver P1 bei Temperaturen von 35°C (D5) bzw. 80°C (P1), also oberhalb der von den Herstellern angegebenen Mindestfilmbildetemperatur, durch Einlagerung der Naßfilme im Klimaschrank bei jeweils 50 % relativer Feuchte aktiviert. Nach ca. 12 Stunden ließen sich bei den Polymeradditiven D1 bis D5 leicht transparente, ca. 1,2 mm dicke Filme entnehmen. Das redispergierte Acrylat P1 trocknete dagegen wieder zu einem Pulver auf. Hier erwies sich die Filmherstellung aufgrund der hohen Viskosität als äußerst schwierig. Ein gerade noch zur Ermittlung von mechanischen Kennwerten tauglicher weißfarbener Film entstand erst bei Temperaturen von ca. 200°C.

Die Bestimmung des polymerspezifischen Glasübergangsbereiches erfolgte mit Hilfe der Dynamischen Differenz Kalorimetrie (DDK) - auch als Differential Scanning Calorimetry (DSC) bekannt - an jeweils zwei, an verschiedenen Stellen der Filme entnommenen, ca. 10 mg schweren Proben. Der Temperaturbereich betrug -50 bis +100°C, die Heizrate 10 K/min.

Mit Hilfe des eingesetzten Meßverfahrens werden zwischen der Kunststoffprobe und einer inerten Referenzprobe bestehende Wärmestromdifferenzen gemessen, die dann in Abhängigkeit von der Temperatur in Thermogrammen aufgetragen werden [37]. Die daraus ermittelten Glasübergangstemperaturen enthält Tabelle 3.

Ein Vergleich der Glasübergangstemperaturen mit den in Tabelle 2 von den Herstellern angegebenen Mindestfilmbildetemperaturen läßt erkennen, daß sich bei den Polymeren D4, D5 und P1 die Mindestfilmbildetemperatur erwartungsgemäß am Ende des Glasübergangs, bei den Produkten D1, D2 und D3 dagegen unterhalb der Glastemperatur befindet. Letzteres läßt vermuten, daß die Dispersionen sogenannte Filmbildehilfsmittel (Weichmacher oder Lösemittel) enthalten, die das Polymer quellen und damit die Mindestfilmbildetemperatur auf eine Temperatur unterhalb der polymerspezifischen Glasübergangstemperatur herabsetzen [8].

Starken Streuungen unterliegen die am Film des redispergierten Pulvers P1 durch vier Einzelmessungen bestimmten Anfangs- und Endtemperaturen des Glasübergangsbereichs. Die festgestellten Abweichungen werden seitens des Produktherstellers auf den Herstellungsprozeß zurückgeführt, womit auch die in Tabelle 2 für das Produkt P 1 mit 60 bis 70°C angegebene breite Temperaturspanne für die Mindestfilmbildetemperatur verständlich wird.

Polymeradditiv	Temperaturen des Glasübergangsbereiches [°C]					
	T <sub>GS</sub>		T <sub>GE</sub>		T <sub>G</sub>	
	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert
D1	5,4	5,5	15,7	15,3	10,5	10,3
	5,5		14,9		10,2	
D2	11,6	12,0	24,6	24,2	18,1	18,1
	12,4		23,7		18,1	
D3	11,0	10,4	22,4	22,4	16,7	16,4
	9,7		22,4		16,1	
D4	10,6	10,2	21,5	21,4	16,1	15,8
	9,7		21,3		15,5	
D5	23,0	23,0	35,8	35,7	29,4	29,3
	23,1		35,5		29,3	
P1	30,1	27,5	59,1	63,1	44,2	44,3
	22,1		62,3		42,4	
	27,5		73,1		46,1	
	30,5		58,0		44,6	

T<sub>GS</sub> = Start des Glasübergangsbereiches

T<sub>GE</sub> = Ende des Glasübergangsbereiches

T<sub>G</sub> = Glasübergangstemperatur

**Tabelle 3:** Mittels DDK bestimmte Temperaturen des Glasübergangsbereichs

Die Beurteilung des Festigkeits- und Verformungsverhaltens der Polymerfilme bei einachsiger Zugbeanspruchung ermöglichen u.a. zentrische Zugversuche in Anlehnung an DIN 53455 [38]. Basierend auf den Ergebnissen aus Vorversuchen zur Ermittlung geeigneter Versuchsparameter wurde im Hinblick auf eine annähernd gleiche Prüfdauer bis zum Bruch der Proben und unter Berücksichtigung des temperaturabhängigen Tragverhaltens der Filme die Prüfungsgeschwindigkeit für die Untersuchungen an den Polymeren D1 bis D5 auf 100 mm/min und für den Kunststoff P1 auf 1 mm/min festgelegt. Für die Versuchsdurchführung der Untersuchungen wurden aus den freien Filmen Probekörper gestanzt (D1 bis D5) bzw. gefräst (P1), wobei aus versuchstechnischen Gründen, nämlich dem durch die Temperierkammerabmessungen begrenzten Traversenweg der Prüfmaschine, keiner der in

DIN 53455 aufgeführten Probekörper, sondern ein geschulterter Probekörper der Form A nach DIN 53448 [39] mit einer freien Einspannlänge von  $(30 \pm 0,5)$  mm zum Einsatz kam.

Für die Durchführung der Versuche stand eine Universalprüfmaschine zur Verfügung. Die Proben temperierung erfolgte durch eine integrierte Temperaturkammer, die für Prüfungen oberhalb der Raumtemperatur elektrisch beheizt, unterhalb mittels Flüssigstickstoff gekühlt wird.

Zur Charakterisierung des thermomechanischen Verhaltens sind die aus den Zugversuchen gewonnenen Mittelwerte der Zugfestigkeit und der zugehörigen Dehnung in den Bildern 6 bis 11 grafisch dargestellt.

Die Polymeradditive D1 bis D5 (Bilder 6 bis 10) zeigen ein für amorphe Thermoplaste typisches Verhalten. Im Bereich der Glasübergänge kommt es zu einem starken Abfall der Zugfestigkeit bei gleichzeitigem Anstieg der Verformbarkeit. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die mit der Glasumwandlung beginnende und mit steigender Temperatur zunehmende Rotationsbewegung der Kettensegmente, die mit einer Abnahme der Bindekräfte bei gleichzeitiger Erhöhung der Molekülbeweglichkeit und einer damit einhergehenden größeren Deformierbarkeit verbunden ist [13].

Untypisch ist dagegen das thermomechanische Verhalten der aus dem redispergierten Pulver P1 hergestellten Filme (Bild 11), bei denen die zuvor beschriebenen signifikanten Veränderungen der mechanischen Kennwerte im Glasbereich nur angedeutet werden. Mit zunehmender Prüftemperatur kommt es lediglich zu einem leichten Abfall der Festigkeit verbunden mit einer marginalen Dehnungszunahme. Eine Verringerung der Festigkeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Dehnbarkeit ist erst bei Temperaturen weit oberhalb des Glasübergangsbereichs zu verzeichnen. Zudem unterscheidet sich das Acrylat P1 von den Dispersionspolymeren D1 bis D5 durch seine niedrige Dehnbarkeit, die aber für amorphe Homopolymere wie Polymethylmethacrylat - bei allerdings unterhalb des Glasübergangs normalerweise deutlich höheren Festigkeiten - charakteristisch ist. Ursächlich für die atypisch geringen Festigkeiten im Glaszustand sind ausweislich lichtmikroskopischer Betrachtungen Inhomogenitäten der Filme, die im Oberflächenbereich feinste Anrisse und über den Querschnitt verteilt eingetragene Luftporen aufweisen. Das Auftreten solcher

Fehlstellen konnte auch unter Variation des Entschäumeranteils und der Lagerungsbedingungen, wie z.B. Temperatur- und Feuchteverhältnisse, Dauer und Intensität der Wärmezufuhr, nicht beseitigt werden.

Die Zugfestigkeiten der Polymerfilme bewegen sich bei ihrer jeweiligen Glasübergangstemperatur zwischen rund 5 N/mm<sup>2</sup> (D3) und 12 N/mm<sup>2</sup> (D1). Sie steigen mit abnehmen der Temperatur infolge einer verringerten Molekülbeweglichkeit weiter an und können - wie z.B. beim Vinylacetatethylenfilm (D1, Bild 6) - Festigkeiten von bis zu 40 N/mm<sup>2</sup> oder mehr - bei noch tieferen Temperaturen als hier geprüft - erreichen.

Die unterhalb der Glasübergangstemperatur ermittelten Zugfestigkeiten sind somit in der Regel deutlich höher als die beispielsweise zu erwartende Betonzugfestigkeit eines Betons der Festigkeitsklasse B 35, die bekanntlich nur rund 1/10 der Druckfestigkeiten beträgt. Die Aktivierung der Festigkeiten des polymeren Werkstoffs im Beton setzt allerdings unter Beachtung der in den Bildern 6 bis 11 dargestellten Kennwertkurven Gebrauchstemperaturen der PCC-Bauteile unterhalb des Glasübergangsbereichs der Polymeradditive voraus, da Temperaturen oberhalb des Glasübergangs zu geringen Zugfestigkeiten bei in der Regel hoher Verformbarkeit führen.

Im Hinblick auf die in der Baupaxis vorherrschenden Umgebungs- und Hydratationstemperaturen boten sich somit für die geplanten Untersuchungen zur polymeren Gefügestabilisierung von Konstruktionsbeton nur die Dispersion D5 und das Acrylatpulver P1 an.

Bei den Dispersionen D1 bis D4 kann dagegen aufgrund der niedrigen Mindestfilmbildetemperaturen von einer Verfilmung unter baupraktischen Hydratations- und Umgebungstemperaturbedingungen ausgegangen werden, was zur Eigenschaftsverbesserung z.B. bezüglich der Werkstoffduktilität und der Dichtigkeit erforderlich ist [10, 29]. Nicht ganz unkritisch ist der Einsatz der Dispersion D5 mit einer Mindestfilmbildetemperatur von ca. 32°C einzustufen, da hier im Hinblick auf die im Rahmen der Arbeit eingesetzten Probekörper eine Verfilmung unter den vorherrschenden Temperaturbedingungen in den für die Dauerhaftigkeit wichtigen Randbereichen [40] nicht hinreichend sicher gewährleistet ist. Beim Acrylatpulver P1 ist eine Verfilmung der Polymerteilchen ohne äußere Wärmezufuhr nicht zu erwarten.

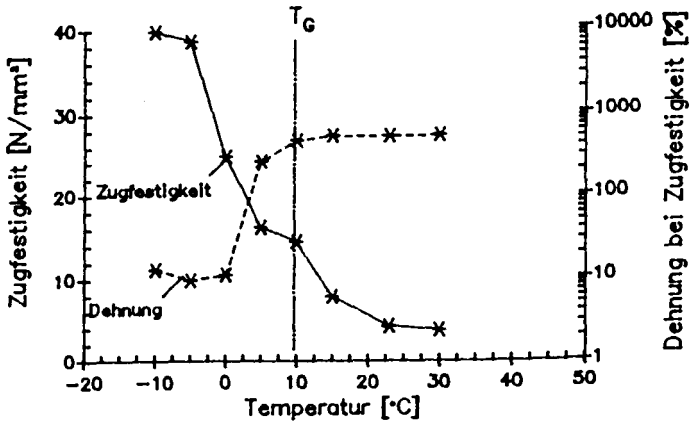


Bild 6: Thermomechanische Kennwerte von Vinylacetatethylenfilmen (D1)

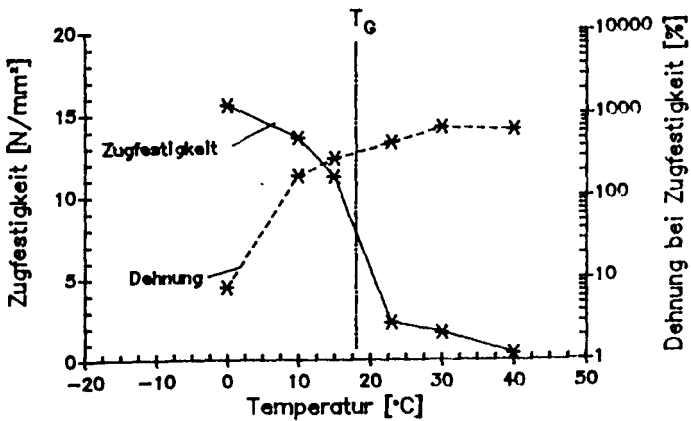


Bild 7: Thermomechanische Kennwerte von Acrylatfilmen (D2)

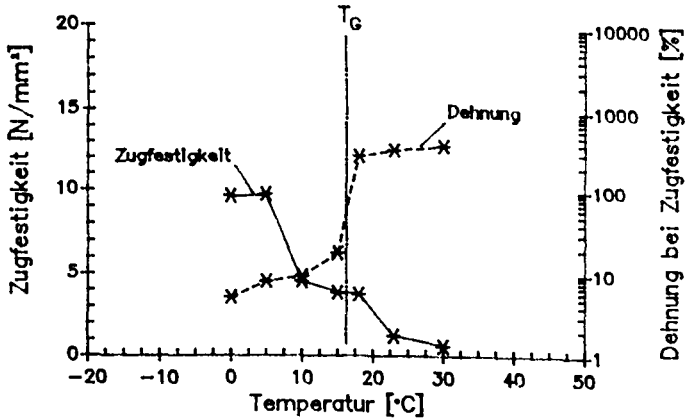


Bild 8: Thermomechanische Kennwerte von Styrolbutadienfilmen (D3)

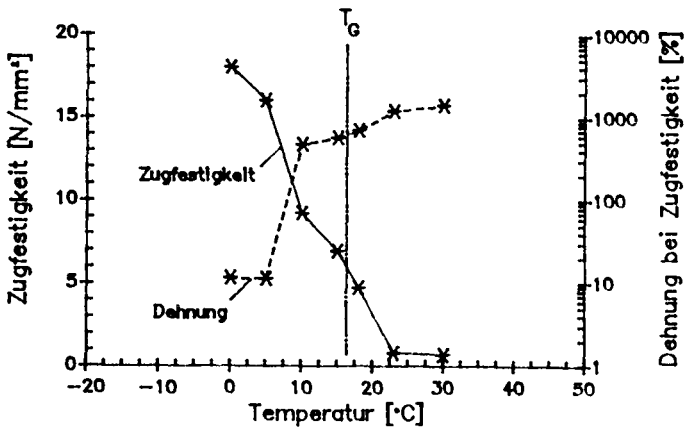


Bild 9: Thermomechanische Kennwerte von Styrolacrylatfilmen (D4)

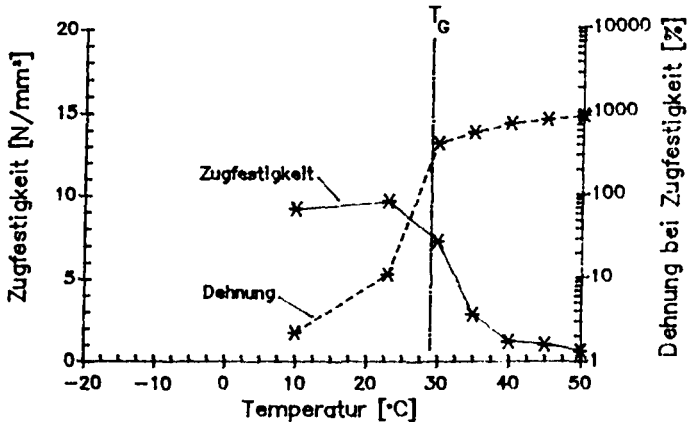


Bild 10: Thermomechanische Kennwerte von Styrolacrylatfilmen (D5)

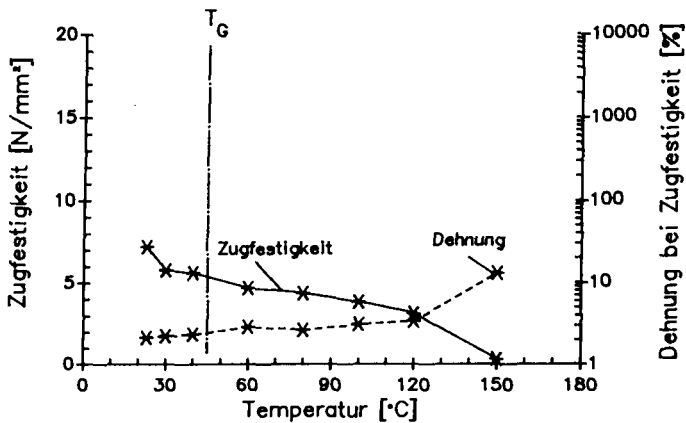


Bild 11: Thermomechanische Kennwerte von Acrylatfilmen (PI)



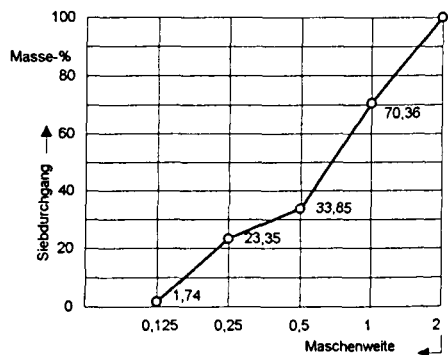
### 3.2 Polymermodifizierte Betone (PCC) und eingesetzter Referenzbeton (CC)

#### 3.2.1 Frischbetonzusammensetzung und -herstellung

Unter Berücksichtigung der Zielsetzungen der Arbeit sowie der unterschiedlichen baupraktischen Anwendungen der Polymeradditive in Instandsetzungsbaustoffen und als Zusatzstoff für Konstruktionsbeton wurden die Untersuchungen an Prüfkörpern unterschiedlicher Mischungsrezepturen durchgeführt.

Für die in **Abschnitt 4** beschriebenen Untersuchungen zum Frost-Tausalz widerstand von mit den Polymeradditiven D1 bis D5 modifizierten Instandsetzungsbaustoffen sind Prüfkörper ausgehend von dem in DIN EN 196 Teil 1 [41] genannten, auf einem Zuschlag-, Zement- und Wasserverhältnis von 3 : 1 : 0,5 basierenden Normbeton hergestellt worden. Hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Gefügebearbeitbarkeit von Beton mit und ohne Kunststoff wurde speziell mit Blick auf die Strukturuntersuchungen ein Grundgedanke von Schorn [23] aufgegriffen. Danach bestehen die besten Voraussetzungen für die Vergleichbarkeit, wenn kunststofffreie und kunststoffhaltige Betone bei gleichem w/z-Wert ein gleiches Bindemittelvolumen aufweisen. Für den Normansatz ergibt sich unter Verwendung des in Portionsbeuteln von 1350 g abgepackten „Normsand“ (Sieblinie siehe Bild 12) und der o.g. Mischungsverhältnisse je Normansatz ein Bindemittelvolumen von 370 cm<sup>3</sup>.

Wegen der verflüssigenden Wirkung der verwendeten Polymerdispersionen mußte allerdings der Wasserzementwert verringert werden, wobei sich hinsichtlich der Verarbeitbarkeit ein w/z-Wert von 0,4 als geeignet erwies. Um das durch den Normansatz vorgegebene Bindemittelvolumen dennoch beizubehalten, wurde der Zementgehalt entsprechend erhöht. Bei den PCC-Prüfkörpern wurden 10 bzw. 15 Vol.-% des reinen mineralischen Bindemittelvolumens der Referenzprüfkörper durch Kunststoff ersetzt.



**Bild 12:** Sieblinie des Zuschlages gemäß DIN EN 196 (1350 g Beutel)

Als Zement kam ein in der Praxis häufig verwendeter Portlandzement PZ 45 F (CEM I 42,5 R) zum Einsatz. Die Mischungsrezepturen der kunststofffreien und der dispersionsmodifizierten Betone enthält Tabelle 4. Bei den Wasserzugabemassen wurden die in den Polymeradditiven enthaltenen Wasseranteile berücksichtigt.

Die Frischbetonherstellung erfolgte unter Beachtung der Herstellerangaben, indem das Polymeradditiv dem Zugabewasser im Mischer zugegeben, ausreichend homogenisiert und anschließend entsprechend DIN EN 196 zunächst der Zement und danach der Zuschlag zugemengt und mit immer gleicher Verdichtungszeit normgerecht aufbereitet wurde.

Stoffvariante	CC (Referenz)	PCC									
Polymeradditiv	-	D1		D2		D3		D4		D5	
Kunststoffanteil vom Binde- mittelvolumen [Vol.-%]	0	10	15	10	15	10	15	10	15	10	15
Zuschlagmasse [g]	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Zementzugabe [g] PZ 45 F	512	461	435	461	435	461	435	461	435	461	435
Wasserzugabe 1) [g]	205	150	122	142	111	143	112	146	116	146	117
Polymeradditiv- zugabe [g] 2)	-	76	114	82	123	80	120	78	116	78	117

1) Wassergehalt der Polymeradditive ist berücksichtigt worden

2) einschließlich des in der Dispersion enthaltenen Wassers

**Tabelle 4:** Mischungsrezepturen der je Ansatz mit einem Wasserzementwert von  $w/z = 0,4$  hergestellten kunststofffreien und polymermodifizierten Instandsetzungsbetone

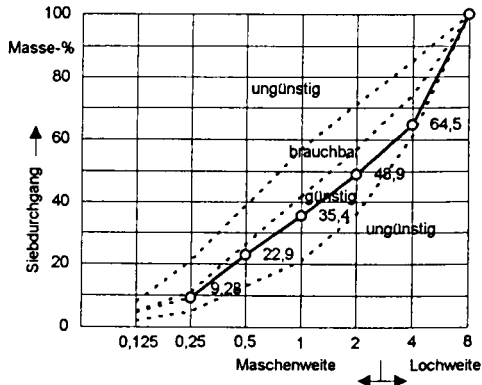
Für die in **Abschnitt 5** beschriebenen, über die Untersuchungen zum Frost-Tausalz widerstand hinausgehenden Versuche zur Eigenschaftsverbesserung von Konstruktionsbeton kam unter Verwendung der Polymeradditive mit hoher Mindestfilmbildetemperatur (D5 und P1) modifizierter als auch herkömmlich hergestellter Beton zum Einsatz. Seine Herstellung erfolgte unter Berücksichtigung baupraktischer Aspekte. Im Sinne der DIN 1045 [1], in der die Bemessung und Ausführung für tragende und aussteifende bewehrte und unbewehrte

Betone geregelt ist, sind die Polymeradditive als Betonzusatzstoff anzusehen, dessen Volumenbestandteile entsprechend berücksichtigt werden müssen. Aus diesem Grunde wurde die für Konstruktionsbeton bekannte Stoffraumgleichung [42] für den Fall der Polymermodifizierung durch einen Quotienten bestehend aus der Zugabemenge des zugesetzten Polymeradditivs (Dispersion oder Pulver) und der zugehörigen Rohdichte erweitert und für den Fall der Dispersionszugabe der im Polymeradditiv enthaltene Wasseranteil beim Wasserzugabegehalt entsprechend berücksichtigt. Der Dispersions- bzw. Pulvergehalt wurde ausgehend von den üblicherweise beim Mischungsentwurf vorgewählten Parametern Zementgehalt und Kunststoffzementwert berechnet.

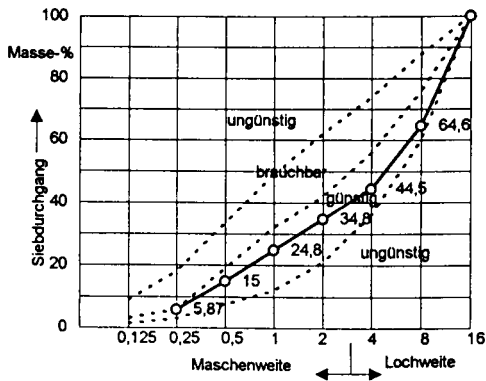
Die Mischungsansätze sind unter Verwendung eines Portlandzements PZ 35 F (CEM I 32,5 R) mit Kunststoffzementwerten von  $k/z = 0$ ; 0,10 und 0,15 hergestellt worden. Bei dieser Vorgehensweise wird somit unter Beibehaltung des Wasserzementwerts das Bindemittelvolumen durch die Kunststoffzugabe erhöht. Damit sind gute Voraussetzungen für die Vergleichbarkeit gegeben, da trotz der Veränderung der betontechnologischen Parameter die Kunststoffwirkung noch eindeutig erkennbar ist. In diesem Zusammenhang kann auf umfangreiche Untersuchungen von Konietzko [22] an modifizierten Konstruktionsbetonen und im Vorgriff auf die im Rahmen dieser Arbeit in Abschnitt 5.2 beschriebenen Ergebnisse der Zug- und Druckversuche verwiesen werden. Ferner ist für die infolge der Kunststoffzugabe unter Beibehaltung von Wasserzementwert und Zementanteil korrespondierende Abnahme des Zuschlaggehalts vom nichtmodifizierten Beton bekannt, daß die sich aus der Stoffraumrechnung ergebende Abnahme des Zuschlaggehalts unter der Voraussetzung eines konstanten Wasserzementwerts keinen signifikanten Einfluß auf die Festigkeit hat [67].

Da für die geplanten Untersuchungen Probekörper unterschiedlicher Geometrie zum Einsatz kamen, wurde das Größtkorn unter dem Gesichtspunkt festgelegt, daß es nicht größer als  $1/5$  der kleinsten Prüfkörperabmessungen sein sollte. Aus diesem Grunde wurden sowohl Mischungen mit einem Größtkorn von 16 mm als auch 8 mm hergestellt, woraus sich dann aus verarbeitungstechnischen Gründen unterschiedliche Wasserzementwerte von  $w/z = 0,45$  (16 mm Größtkorn) und  $w/z = 0,50$  (8 mm Größtkorn) ergaben. Die auf den

günstigen Bereich der in DIN 1045 [2] für Normalbeton angegebenen Grenzsieblinien abgestimmten Sieblinien der Zuschlaggemische gibt Bild 13 wieder.



(a) 8 mm Größtkorn



(b) 16 mm Größtkorn

**Bild 13:** Gegenüberstellung der Sieblinien der Versuchsbetone mit den Grenzsieblinien nach DIN 1045 [1]

Die Herstellung des Konstruktionsbetons erfolgte hinsichtlich der Zugabe der Komponenten in folgender, von der Instandsetzungsbetonherstellung abweichender Reihenfolge: Sowohl für den herkömmlichen als auch modifizierten Beton sind die zuvor einzeln abge-

wogenen Trockenkomponenten Zuschlag und Zement vorgemischt worden. Während dem nichtmodifizierten Referenzbeton anschließend das gesamte Zugabewasser nach und nach zugegeben wurde, erfolgte die Zugabe beim modifizierten Beton, indem zuerst 2/3 des Wassers mit der Dispersion D5 bzw. dem Pulver P1 vermischt und anschließend der Rest des Anmachwassers, der zum Lösen der Rückstände im Dispersionsbehälter genutzt wurde, dem Gemisch beigemischt wurde.

Die für jeweils 1 m<sup>3</sup> Frischbeton ermittelten Mischungsrezepturen enthält Tabelle 5.

Stoffvariante	CC (Referenz)		PCC							
Polymeradditiv	-		D5				P1			
Kunststoff- zementwert	0		0,10		0,15		0,10		0,15	
Größtkorn [mm]	16	8	16	8	16	8	16	8	16	8
Wasser- zementwert	0,45	0,50	0,45	0,50	0,45	0,50	0,45	0,50	0,45	0,50
Zuschlagmasse [kg]	1872	1826	1786	1740	1744	1698	1780	1733	1733	1687
Zementzugabe [kg] PZ 35 F	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
Wasserzugabe 1) [kg]	157,5	175,0	122,5	140,0	105,0	122,5	157,5	175,0	157,5	175,0
Polymeradditiv- zugabe [kg] 2)	-	-	70,0	70,0	105,0	105,0	35	35	52,5	52,5
Entschäumerzugabe [kg]	-	-	-	-	-	-	1,4	1,4	2,1	2,1

1) Wassergehalt der Polymeradditive ist berücksichtigt worden

2) einschließlich des in der Dispersion enthaltenen Wassers

**Tabelle 5:** Mischungsrezepturen für 1 m<sup>3</sup> der hergestellten kunststofffreien und polymermodifizierten Konstruktionsbetone

### 3.2.2 Charakteristische Eigenschaften der hergestellten Betone

Zur Charakterisierung der verwendeten Mischungsansätze wurden die Frischbetonkennwerte und die Hydratationswärmeentwicklung der modifizierten und kunststofffreien Betone bestimmt. Darüber hinaus ist die Festigkeitsentwicklung bis zu einem Betonalter von 26 Wochen verfolgt worden, wobei sich die Untersuchungen zur Hydratationswärme- und Festigkeitsentwicklung bei den Konstruktionsbetonen auf die Mischungen mit 8 mm Größtkorn und bei dem Instandsetzungsbeton D4 aufgrund der bei einem Kunststoffanteil von 15 Vol.-% stark verflüssigenden Wirkung der Styrolacrylatdispersion und des damit nicht mehr praxisnahen Mischungsansatzes auf die mit einem Polymeranteil von 10 Vol.-% hergestellten Betone beschränkten.

#### 3.2.2.1 Frischbetonkennwerte

Einen Überblick über die gemäß DIN 18 555 Teil 2 [43] an den Mischungsansätzen der Instandsetzungsbetone und für die Konstruktionsbetone gemäß DIN 1048 Teil 1 [45] bestimmten Frischbetonkennwerte wie Ausbreitmaß, Luftporengehalt und Rohdichte geben die Tabellen 6 und 7.

Für die Instandsetzungsbetone zeigt sich, daß durch die eingesetzten Polymeradditive die Frischbetonkennwerte bei gleichem Polymeranteil recht unterschiedlich beeinflußt werden (Tabelle 6). Während der vinylacetatethylenmodifizierte Beton D1 unabhängig vom Polymergehalt eine im Vergleich zum Referenzbeton ähnliche, gemäß DIN 18555 Teil 2 [43] als steif zu bezeichnende Konsistenz besitzt, wird durch die Zugabe der Acrylat- (D2), Styrolbutadien- (D3) und der Styrolacrylatdispersionen (D4 und D5) die allgemein für thermoplastische Polymeradditive bekannte verflüssigende Wirkung bestätigt. So weisen die modifizierten Betone eine plastische (D2, D3 und D5) bis weiche (D4 und D5) Konsistenz auf.

Mit zunehmendem Kunststoffanteil ist für diese Additive - für die Additive D2, D3 und D4 unter Beibehaltung der Konsistenzbereiche - tendentiell eine Erhöhung des Ausbreitmaßes festzustellen; die Styrolacrylatdispersion D4 wirkt bei einer Zugabe von 15 Vol.-% jedoch derart verflüssigend, daß kein Kennwert mehr ermittelt werden konnte.

Während sich bei den Styrolacrylatdispersionen D4 und D5 ein gegenüber dem Referenzbeton geringerer Luftporengehalt ergibt, bewirken die Dispersionen D1, D2 und D3 eine mehr oder weniger deutliche Erhöhung. Dabei fällt der vinylacetatethylenmodifizierte Beton D1 durch einen besonders hohen Luftporengehalt von rund 6 % auf, was gegenüber dem Referenzbeton praktisch einer Verdoppelung gleichkommt.

Stoffvariante	CC (Referenz)	PCC									
Polymeradditiv	-	D1		D2		D3		D4		D5	
Kunststoffanteil vom Bindemittelvolumen [Vol.-%]	0	10	15	10	15	10	15	10	15	10	15
Rohdichte [g/cm³]	2,22	2,08	2,07	2,20	2,20	2,08	2,07	2,12	2,10	2,31	2,30
Ausbreitmaß [cm]	11	11	10	18	19	17	20	24	1) <sup>1)</sup>	18	22
Luftporengehalt [%]	3,1	6,4	5,8	3,6	3,6	4,5	4,4	2,7	2,1	2,7	2,8

1) wegen zu flüssiger Konsistenz nicht bestimmbar

**Tabelle 6:** Frischbetoneigenschaften der kunststofffreien und polymermodifizierten Instandsetzungsbetone.  $w/z = 0,4$

Die in Tabelle 7 für die Mischungsansätze des Konstruktionsbetons zusammengestellten Kennwerte zeigen, daß der nichtmodifizierte Referenzbeton eine nach DIN 1045 [1] als plastisch einzustufende Konsistenz aufweist. Die Styrolacrylatzugabe (D5) erhöht die Konsistenz und führt zu einem weichen ( $k/z = 0,10$ ) bis fließfähigen ( $k/z = 0,15$ ) Frischbeton. Dagegen wirkt sich die Zugabe des Acrylatpulvers P1 bei einem Polymergehalt von  $k/z = 0,10$  gegenüber dem Referenzbeton leicht ansteifend aus, während sich bei einem Kunststoffzementwert von 0,15 eine dem Referenzbeton ähnliche Konsistenz einstellt.

Durch die Zugabe des Styrolacrylats D5 wird der Luftporengehalt insbesondere bei einem Kunststoffzementwert von 0,15 erheblich verringert. Hingegen führt der acrylatmodifizierte Beton zu einem wesentlich höherem Luftporengehalt.

Stoffvariante	CC (Referenz)		PCC							
Polymeradditiv	-		D5				P1			
Kunststoff/ Zementwert	0		0,10		0,15		0,10		0,15	
Größtkorn [mm]	16	8	16	8	16	8	16	8	16	8
Wasser- zementwert	0,45	0,50	0,45	0,50	0,45	0,50	0,45	0,50	0,45	0,50
Frischbeton- rohdichte [kg/dm³]	2,36	2,33	2,40	2,29	2,34	2,26	2,32	2,23	2,29	2,30
Ausbreitmaß [cm]	37	38	46	40	52	56	30	32	36	39
Luftporengehalt [%]	2,0	2,4	1,3	1,9	1,0	1,0	2,9	3,7	--	--

**Tabelle 7:** Frischbetoneigenschaften der kunststofffreien und polymermodifizierten Konstruktionsbetone

### 3.2.2.2 Hydrationswärmeentwicklung

Bei den mineralischen Bindemitteln beruht das Erstarren und Erhärten des Zements auf der Bildung von Hydratphasen, die bei der Reaktion zwischen den Klinkerphasen des Zements und dem Anmachwasser entstehen. Durch Zugabe von Polymeradditiven und der damit einhergehenden Ausbildung polymerer Strukturelemente im mineralischen Bindemittel kann es zur Beeinflussung der während der chemisch-mineralischen Reaktion ablaufenden Diffusionsprozesse und damit zu Veränderungen im Hydrationsablauf kommen. Als Folge wären Veränderungen der mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften durch im Laufe der Hydratation im Zementstein verbleibende Hohlraumssysteme zu erwarten, wodurch die Dauerhaftigkeit des Betons erheblich beeinflusst würde.

Um zu klären, wie sich die Zugabe der hier untersuchten Polymeradditive auf die Hydratation auswirkt, wurde die Temperaturentwicklung der PCC-Ansätze während der anfänglichen Zementhydratation im Vergleich zu den nichtmodifizierten Referenzansätzen verfolgt.

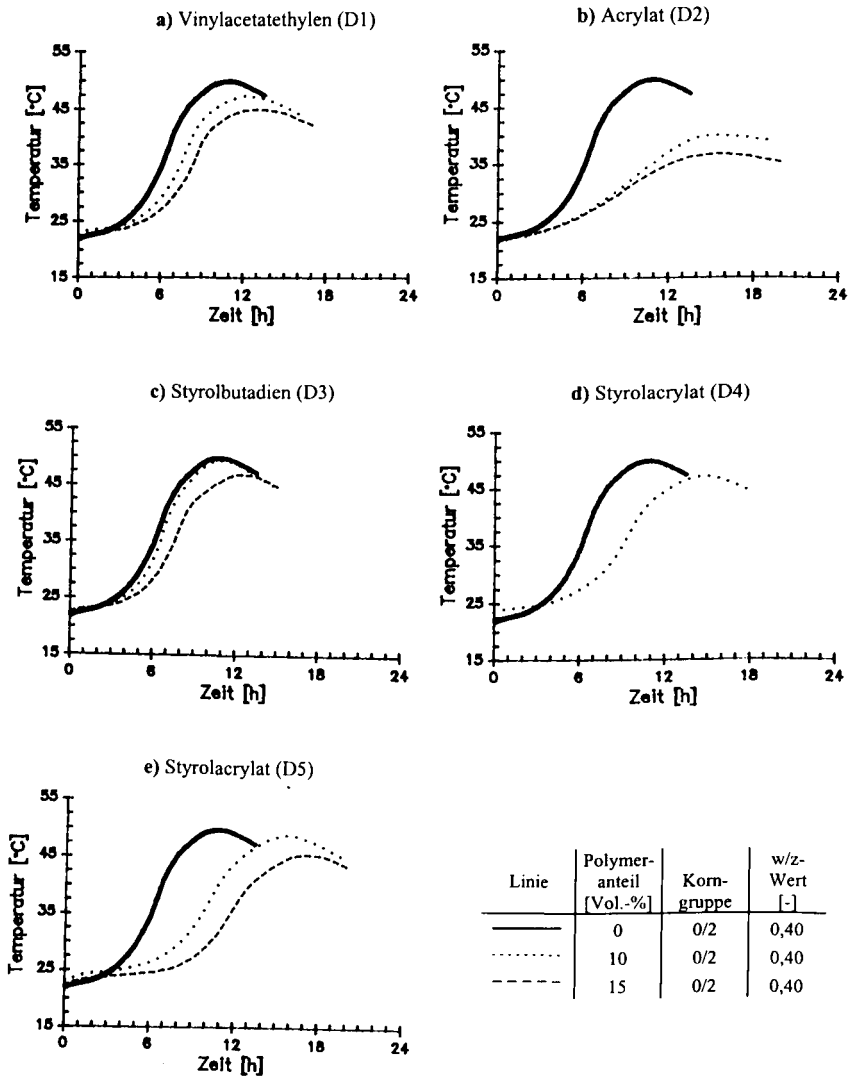


Zur Schaffung stets gleicher Anfangsbedingungen lagerten die Einzelkomponenten vor der Mischungsherstellung über einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden im Normalklima DIN 50014-23/50-2 [36]. Unmittelbar nach dem Anmischen wurde der Beton in Behälter mit einem Innendurchmesser von 66 mm und einem Volumen von 362 ml gefüllt und verdichtet. Um die Reaktionswärmeabgabe und den Einfluß äußerer Temperaturen zu minimieren, erhärteten die untersuchten Mischungsansätze annähernd adiabatisch in gut wärmedämmten Hartschaumboxen. Die Temperaturmessung der exothermen Reaktion der Klinkerphasen erfolgte zeitabhängig durch ein mittig eingebrachtes Thermoelement. Je Mischungsansatz wurden zwei Versuche zeitgleich durchgeführt und die Meßwerte mit einem 2-Kanalschreiber aufgezeichnet. Kurz nach Erreichen der Maximaltemperatur erfolgte der Versuchsabbruch.

Der einfache Meßaufbau erlaubte im Rahmen der Untersuchungen vergleichende Aussagen über die Auswirkungen der Polymerzusätze auf die Zementhydratation, so daß apparativ aufwendige volladiabatische Versuchsbedingungen wie z.B. kalorimetrische Messungen zur quantitativen Bestimmung der Reaktionswärme entfallen konnten.

Der Hydratationsablauf wird ausweislich der in Bild 14 und 15 dargestellten Temperaturverläufe durch die Kunststoffzugabe zum Teil erheblich verändert. Allgemein bewirkt die Polymerzugabe eine Herabsetzung der Hydratationstemperatur und eine Verzögerung der Klinkerreaktivität. Mit zunehmendem Kunststoffanteil wird dieser Effekt in Abhängigkeit von der Polymerart mehr oder weniger verstärkt.

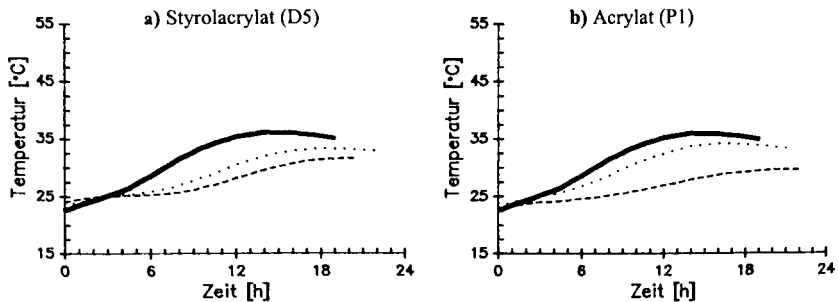
Eine nähere Betrachtung der Temperaturkurven der Instandsetzungsbetone in den Bildern 14a bis 14e zeigt, daß der styrolbutadienmodifizierte Beton D3 (Bild 14c) im Vergleich zur nichtmodifizierten Referenz die geringsten Veränderungen aufweist. Während bei einem Polymergehalt von 10 Vol.-% kaum Veränderungen zu beobachten sind, führt die Polymerzugabe von 15 Vol.-% zu einer bereits anfänglich festzustellenden, leicht verzögerten Klinkerreaktivität verbunden mit einer geringfügigen Abnahme der Hydratationstemperatur. Ein tendentiell ähnliches, aber insgesamt reaktionshemmenderes Verhalten lassen die Temperaturkurven der vinylacetatethylenmodifizierten Ansätze D1 erkennen (Bild 14a).



**Bild 14:** Entwicklung der Hydratationstemperatur der modifizierten Instandsetzungsbetone im Vergleich zum Normalbeton

Vergleichsweise stärker wird dagegen die Reaktion der Klinkerphasen durch die Acrylat- (D2) und Styrolacrylatzugabe (D4 und D5) gedämpft (Bilder 14b, 14d und 14e). Hier kommt es im betrachteten Zeitraum bei einem Polymeranteil von 10 Vol.-% und insbesondere bei Kunststoffanteilen von 15 Vol.-% zur starken Verzögerung der Klinkerreaktivität, die beim Acrylat D2 bei sowohl 10- als auch 15 %iger Polymerzugabe mit einer erheblichen Reduktion der Klinkerreaktivität verbunden ist.

Ein Vergleich der in Bild 14e für die Styrolacrylatdispersion D5 dargestellten Temperaturkurven mit den unter denselben Versuchsbedingungen ermittelten Temperaturkurven des gleich modifizierten Konstruktionsbetons (Bild 15a) läßt insgesamt geringere Erhärtungstemperaturen erkennen, die u.a. auf den gegenüber dem Instandsetzungs beton erhöhten Wasserzementwert von 0,50, ein Größtkorn von 8 mm, ein geringeres Zement/Zuschlagverhältnis sowie die Verwendung eines anderen Zements (PZ 35 F statt PZ 45 F) zurückzuführen sind.



**Bild 15:** Entwicklung der Hydratationstemperatur der modifizierten Konstruktionsbetone im Vergleich zum Normalbeton

Linie	k/z-Wert [-]	Korn- gruppe	w/z-Wert [-]
—	0	0/8	0,50
---	10	0/8	0,50
---	15	0/8	0,50

Bezogen auf den nichtmodifizierten Referenzbeton wird durch die Zugabe des Acrylatpulvers P1 (Bild 15b) und der Styrolacrylatdispersion D5 (Bild 15a) bei einem Kunststoffgehalt von  $k/z = 0,15$  die Hydratationstemperatur bei gleichzeitiger Verzögerung der

Klinkerreaktivität erheblich herabgesetzt und damit die Hydratationsentwicklung stark beeinflusst. Als etwas weniger reaktionshemmend erweist sich ein  $k/z$ -Wert von 0,10 bei der mit der Dispersion D5 modifizierten Mischung, während die Temperaturkurve des acrylat-modifizierten Betons P1 gegenüber der Temperaturkurve des Referenzbetons bei gleichem Polymergehalt ein nur leicht verzögertes Verhalten bei nahezu gleicher Maximaltemperatur erkennen läßt.

Bei der Interpretation der vorliegenden Versuchsergebnisse muß berücksichtigt werden, daß die Eigenschaften der Zemente bei der Erhärtung von den im Klinker enthaltenen Klinkerphasen anteilig beeinflusst werden [45], die für die hier verwendeten Portlandzemente in Tabelle 8 angegeben sind. Hinsichtlich der berechneten Klinkerphasenanteile besteht demnach kein nennenswerter Unterschied zwischen den verwendeten Zementen, da sich der PZ 45 F vom PZ 35 F gemäß DIN 1164 [58] im wesentlichen durch eine höhere Mahlfeinheit unterscheidet.

Klinkerphasen	PZ 35 F	PZ 45 F
Tricalciumsilicat ( $C_3S$ )	58 M.-%	55 M.-%
Dicalciumsilicat ( $C_2S$ )	17 M.-%	18 M.-%
Tricalciumaluminat ( $C_3A$ )	11 M.-%	11 M.-%
Calciumaluminatferrit ( $C_4(A,F)$ )	8 M.-%	8 M.-%

**Tabelle 8:** Klinkerphasenanteile der eingesetzten Portlandzemente (Herstellerangaben)

Bei der Hydratation des Zements erhärtet das kalkreiche  $C_3S$  schnell und bewirkt eine hohe Anfangserhärtung unter Freisetzung einer entsprechend hohen Hydratationswärme. Ähnlich verhält sich das  $C_3A$ , wobei die hydraulischen Eigenschaften und damit auch die Einflüsse auf die Betonfestigkeit gering sind, während die kalkärmere Klinkerphase  $C_2S$  bei insgesamt gegenüber dem  $C_3S$  und  $C_3A$  niedrigerer Hydratationswärme nicht so rasch erhärtet und gute Endfestigkeiten entwickelt. Die Hydratationswärme des  $C_4(A,F)$  ist ähnlich hoch wie beim  $C_3S$ , sie wird aber durch die langsame Reaktion mit Wasser nur zögernd freigesetzt. Folglich wird während der anfänglichen Zementerhärtung die Hydratationswärme-

entwicklung wesentlich durch das  $C_3S$  und  $C_3A$  gesteuert, während für die Entstehung der Festigkeiten des Zementsteins das rasch reagierende  $C_3S$  bezüglich der Anfangsfestigkeit und das langsamer reagierende  $C_2S$  hinsichtlich der Endfestigkeit von Bedeutung sind.

Verantwortlich für die zu beobachtenden Verzögerungseffekte, die grundsätzlich mit dem Kunststoffgehalt zunehmen, ist vermutlich eine längere Anmachphase, deren Ursache ein verzögertes Aufreißen von Hydratphasen ist. Die Hydratphasen umhüllen die Zementkörner sofort nach dem Anmachen mit einer dünnen Haut - der sogenannten Gelhaut - und verhindern damit zunächst den unmittelbaren Wasserzutritt zum Zementkorn. Sofern die Temperaturkurven der modifizierten Betone in ihrer Steilheit der des Referenzbetons entsprechen und eine annähernd gleiche maximale Hydratationstemperatur aufweisen, kann eine nahezu ungestörte, üblicherweise nach ca. 5 Stunden einsetzenden Erstarrungsphase angenommen werden. Ein geringerer Anstieg der Temperaturkurve verbunden mit einer niedrigen Maximaltemperatur deutet dagegen auf eine gestörte und damit verlängerte Erstarrungsphase hin. Ursächlich für die Herabsetzung der maximalen Hydratationstemperaturen kann dabei entweder eine behinderte  $C_3S$ - und/oder  $C_3A$ -Reaktion und/oder eine durch die langsamere Erhärtung zögernd freigesetzte Hydratationswärme sein. Je länger das Erstarren durch den Verzögerungseffekt anhält, um so dichter und fester können die langfaserigen Calciumsilikathydrate zusammenwachsen, womit die Voraussetzung für eine höhere Endfestigkeit geschaffen wird.

Welche Substanz im einzelnen für die Hydratationsverzögerung verantwortlich ist, läßt sich schwer bestimmen, da sich in der Dispersion neben den Polymerteilchen noch zur Herstellung und zur Stabilisierung der Dispersionen eingesetzte Hilfsstoffsysteme befinden, über deren Wirkung und Zusammensetzung wenig bekannt ist. Der Vergleich der Temperaturkurven der acrylat- (D2), styrolbutadien- (D3) und styrolacrylatmodifizierten Betone (D4 und D5) erweckt allerdings den Eindruck, daß nicht die Styrol-, sondern die Acrylatkomponente maßgeblicher Verursacher für die geringere Freisetzung der Hydratationswärme sein könnte und die Reaktion des  $C_3S$  und/oder  $C_3A$  besonders behindert.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse lassen erwarten, daß es durch den Einsatz der Polymere zu unterschiedlichen Gefügeentwicklungen kommt, die sich entsprechend differen-

ziert auf die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der erhärteten PCC auswirken können.

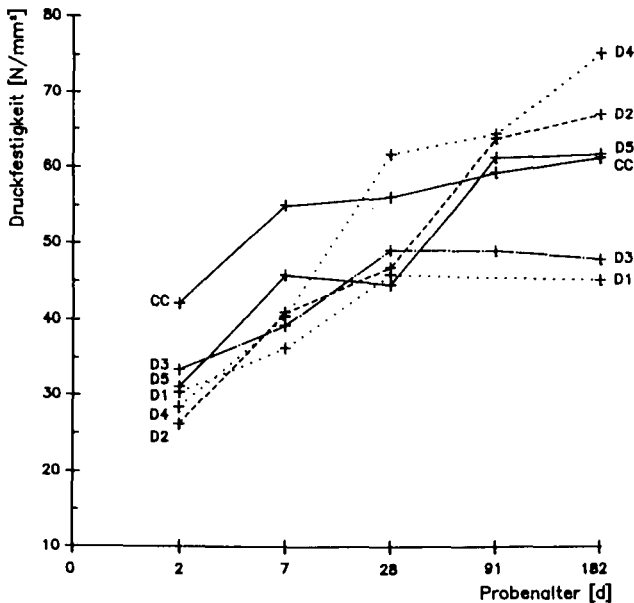
### 3.2.2.3 Festigkeitsentwicklung

Um den Einfluß der Polymeradditive auf das Betontragverhalten zu charakterisieren, wurde die Festigkeitsentwicklung der gemäß Abschnitt 3.2 hergestellten modifizierten Instandsetzungsbetone und der mit einem Größtkorn von 8 mm hergestellten Konstruktionsbetone im Vergleich zu den kunststofffreien Referenzansätzen anhand der gemäß DIN EN 196 Teil 1 [41] bestimmten Druckfestigkeit über einen Zeitraum von 26 Wochen verfolgt.

Für die Untersuchungen wurden Prismen der Abmessungen von  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  hergestellt und nach einer 24-stündigen Feuchtlagerung bis zur Prüfung im Betonalter von 2 d, 7 d, 28 d, 91 d und 182 d im Normalklima DIN 50014-23/50-2 [36] gelagert. Die Druckprüfung erfolgte an jeweils drei Prismen.

Die zeitliche Entwicklung der Festigkeit geben die Bilder 16 und 17 wieder, die bei allen PCC mit zunehmendem Betonalter einen Festigkeitsanstieg erkennen lassen. In Abhängigkeit vom zugesetzten Polymer sind Festigkeitsniveau und -zuwachs allerdings recht verschieden.

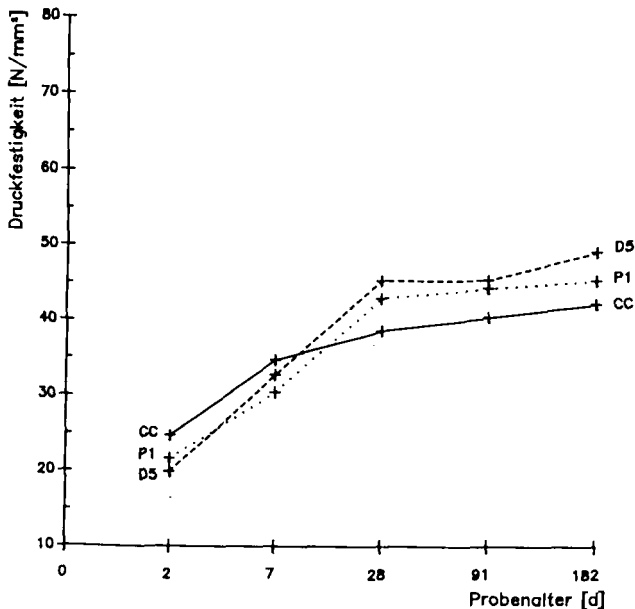
Für die in Bild 16 dargestellten Druckfestigkeitswerte der mit einem Kunststoffanteil von 10 Vol.-% hergestellten Instandsetzungsbetone zeichnen sich signifikante Unterschiede bereits im Betonalter von 2 d ab. Gegenüber dem kunststofffreien Referenzbeton weisen die PCC insgesamt geringere Druckfestigkeiten auf, wobei der Festigkeitsverlust bei dem acrylatmodifizierten Beton (D2) am größten und beim styrolbutadienmodifizierten (D3) Beton am geringsten ausfällt. Ausgehend von dem sich einstellenden Festigkeitsniveau steigt die Druckfestigkeit bei den mit den Dispersionen D1 und D3 modifizierten Betonen mit zunehmendem Betonalter geringfügig an, so daß die erreichten Endfestigkeiten deutlich unterhalb der 182 d-Festigkeit des Referenzbetons liegen. Dagegen führt die D2-, D4- und D5-Modifizierung im Betonalter von 28 d (D4) bzw. 91 d (D2 und D5) zur Überschreitung der Referenzkurve mit entsprechend höheren Endfestigkeiten.



**Bild 16:** Druckfestigkeitsentwicklung der modifizierten Instandsetzungsbetone im Vergleich zum Normalbeton nach 24 h Feuchtlagerung und anschließender Lagerung im Normalklima 23/50. Kunststoffbindemittelanteil: 10 Vol.-%; w/z = 0,40

Ein tendenziell gleiches Festigkeitsverhalten zeigt auch der mit einem Kunststoffzementwert von 0,10 unter Verwendung des Polymeradditivs D5 hergestellte Konstruktionsbeton gegenüber dem mit gleichem Polymeradditiv modifiziertem Instandsetzungsbeton, wobei die Festigkeit des Referenzbetons bereits im Betonalter von 28 d überschritten wird (Bild 16). Das beim Vergleich der in den Bildern 16 und 17 sichtbar niedrigere Festigkeitsniveau des Konstruktionsbetons ist auf die unterschiedlichen Mischungsrezepturen (siehe Abschnitt 3.2) sowie auf den Einsatz von Zementen unterschiedlicher Festigkeitsklassen zurückzuführen.

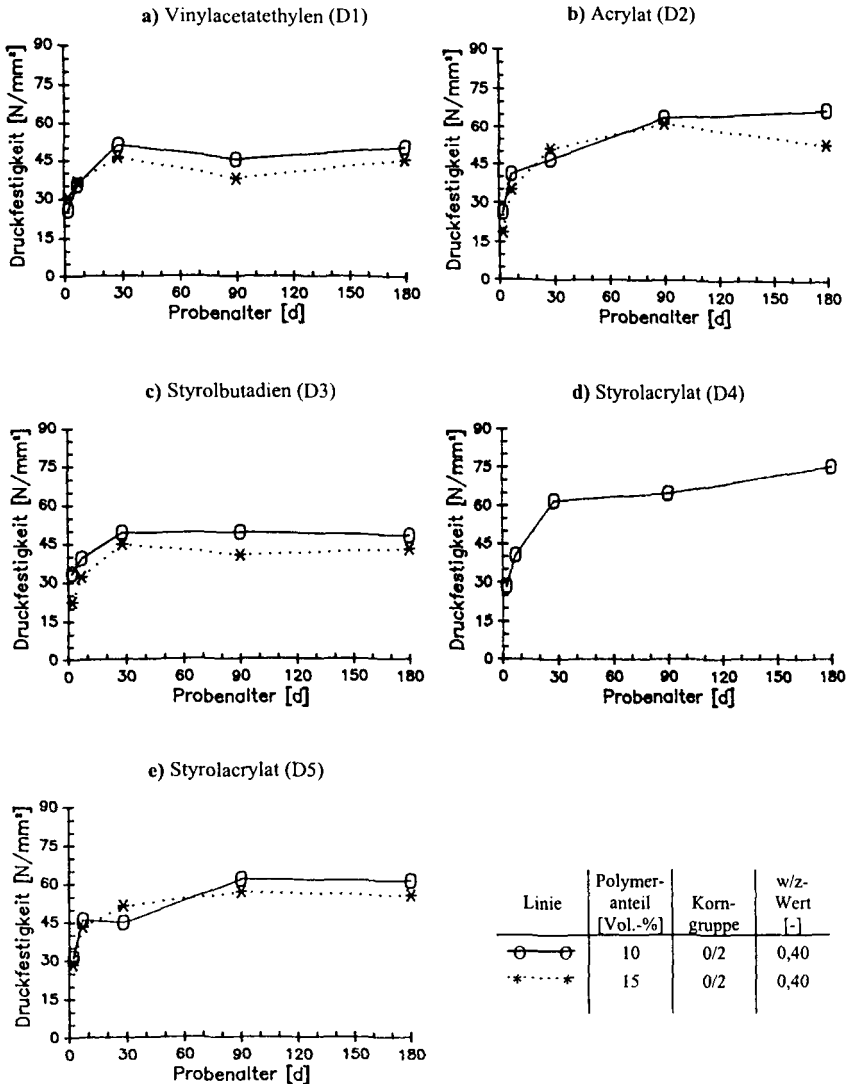
Ebenfalls eine gegenüber dem Referenzbeton bis zum Prüfalter von 7 d geringere Anfangsfestigkeit und eine knapp oberhalb der Referenzkennwerte liegende Druckfestigkeit der älteren Proben weist der mit dem sehr harten Polymeradditiv P1 modifizierte Konstruktionsbeton auf, dessen Festigkeiten aber in der Regel etwas geringer ausfallen als diejenigen des D5-modifizierten Betons.



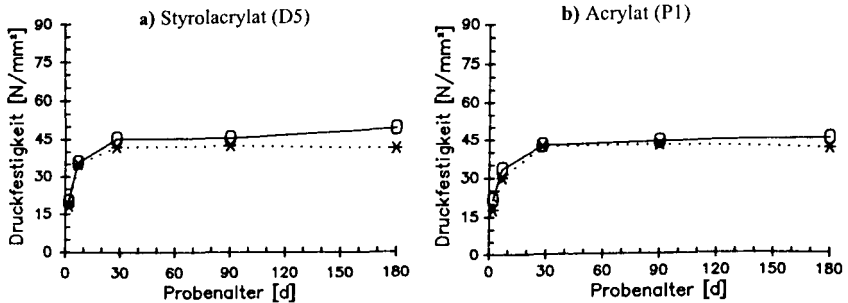
**Bild 17:** Druckfestigkeitsentwicklung der modifizierten Konstruktionsbetone im Vergleich zum Normalbeton nach 24 h Feuchtlagerung und anschließender Lagerung im Normalklima 23/50. Größtkorn: 8 mm; w/z = 0,50, k/z = 0,10

Der höhere Polymergehalt wirkt sich gemäß den in den Bildern 18 und 19 dargestellten Festigkeitsentwicklungen druckfestigkeitsmindernd aus, wobei die Festigkeitsdifferenzen zum Teil sehr gering ausfallen und die Kurven unter Berücksichtigung unvermeidlicher Streuungen weitgehend parallel verlaufen.





**Bild 18:** Druckfestigkeitsentwicklung der modifizierten Instandsetzungsbetone in Abhängigkeit vom Polymergehalt nach Lagerung im Klima 23/50



**Bild 19:** Druckfestigkeitsentwicklung der modifizierten Konstruktionsbetone in Abhängigkeit vom Polymergehalt nach Lagerung im Klima 23/50

Linie	k/z-Wert [-]	Korn- gruppe	w/z-Wert [-]
○—○	0,10	0/8	0,50
*...*	0,15	0/8	0,50

Die allgemein zum Normalbeton mit steigendem Kunststoffanteil festgestellte Abnahme der Druckfestigkeit ist auf die in der Zementsteinmatrix enthaltene Polymerphase zurückzuführen, die aufgrund ihres gegenüber dem Zementstein deutlich geringeren Elastizitätsmoduls wesentlich nachgiebiger ist. Damit erklären sich aber nicht die im Vergleich zur kunststofffreien Referenz bei den mit den Dispersionen D2, D4 und D5 modifizierten Instandsetzungsbetonen und bei den D5- und P1-modifizierten Konstruktionsbetonen festgestellten höheren Druckfestigkeiten und die in Abhängigkeit von der Polymerart sichtbaren Festigkeitsunterschiede.

Eine Mitwirkung der Polymere bei der Lastabtragung kann ausweislich der unter Abschnitt 3.1.1 ermittelten thermomechanischen Kennwerte für die Additive D1 bis D4 als Ursache ausgeschlossen werden, da diese sich bei einer Prüftemperatur von 23°C oberhalb des Glasübergangsbereiches im erweichten Zustand befinden und somit keine signifikanten Kräfte übertragen können. Die Additive D5 und P1 befinden sich dagegen im Glaszustand. Bei den gewählten Probekörperabmessungen kann jedoch nach den Ergebnissen der Temperaturmessungen unter den gegebenen Hydratationsbedingungen davon ausgegangen werden, daß die für die Verfilmung erforderlichen Mindestfilmbildetemperatur während der

Zementhydratation nicht erreicht wurden. Die Polymere verharren in ihrem globularem Zustand und sind somit nicht in der Lage, nennenswerte Kräfte zu übertragen.

Folglich sind die sichtbaren Effekte im wesentlichen auf die im vorherigen Abschnitt 3.2.2.1 festgestellte polymerbedingte Beeinflussung des Erhärtungsablaufs und eine damit einhergehende unterschiedliche Gefügebildung zurückzuführen, die sich bei den PCC durch die zu den Prüfterminen unterschiedlichen Festigkeiten äußert. So läßt ein Vergleich der in den Bildern 16 und 17 dargestellten Festigkeitsentwicklungen mit den im Abschnitt 3.2.2.1 ermittelten anfänglichen Hydratationstemperaturen erkennen, daß der dort für die Polymeradditive D2, D4 und D5 festgestellte Verzögerungseffekt sich in den hohen Endfestigkeiten der modifizierten PCC widerspiegelt. Gleichzeitig deuten die Ergebnisse darauf hin, daß eine hohe Reduktion der maximalen Hydratationstemperatur mit gegenüber dem nichtmodifizierten Referenzbeton geringeren Anfangsfestigkeiten einhergeht.

In der Literatur wird als Grund für gegenüber der Referenz festgestellte höhere Druckfestigkeiten der PCC bei Trockenlagerung auch ein verbessertes Wasserrückhaltevermögen genannt [10, 11], durch das der Beton zu einem bestimmten Prüfzeitpunkt einen gegenüber dem Normalbeton höheren Hydratationsgrad aufweisen soll.

Kommt es trotz des festigkeitsmindernden Einflusses der im erweichten Zustand befindlichen Polymere beim PCC zu einem Festigkeitszuwachs, so sind die durch die Polymeradditive bewirkten phasenreaktionskinetischen und strukturellen Verbesserungen der Zementsteinmatrix größer, als es bei bloßer Betrachtung der durch die Kurvenverläufe gekennzeichneten Festigkeitszuwächse den Anschein hat; immerhin muß nämlich zunächst die im Stoffgemisch des Bindemittels durch die Existenz der weichen Polymerkomponente hervorgerufene Festigkeitsverringerung kompensiert werden.

#### 4 STRUKTURUNTERSUCHUNGEN

Mit den Untersuchungen wird das Ziel verfolgt, Erkenntnisse über die zementsteinmorphologische Wirkungsweise der Polymeradditive und deren Einfluß auf den Frost-Tausalzwiderstand von mit thermoplastischen Polymeradditiven modifizierten Instandsetzungsbetonen zu gewinnen.

Für die Untersuchungen standen Probekörper zur Verfügung, die im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Verbundprojektes unter Beteiligung des Instituts für Bauforschung der RWTH Aachen, des Lehrstuhls für Bauphysik und Werkstoffe im Bauwesen der TU Hamburg-Harburg und des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig mit den in Abschnitt 3 beschriebenen Dispersionen D1 bis D5 und Mischungsansätzen hergestellt und beansprucht wurden. Um gleiche Ausgangsbedingungen und damit die Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu schaffen, wurden für die Herstellung der eigenen Mischungsansätze sowie für die Ansätze der Projektpartner der Zement und die Polymeradditive aus jeweils derselben Liefereinheit verwendet.

Die Abhängigkeit vom Polymergehalt wurde nur für die vinylacetatethylen- (D1), acrylat- (D2) und styrolbutadienmodifizierten Betone (D3) verfolgt. Auf die Einbeziehung der mit 15 Vol.-% styrolacrylatmodifizierten Betone D4 und D5 wurde verzichtet, weil sich zum einen der D4-modifizierte Beton wegen der extrem verflüssigenden Wirkung als nicht verarbeitbar erwies (siehe Abschnitt 3.2.2.1) und zum anderen beim D5-modifizierten Beton schon vor Beginn der Frost-Tausalzprüfungen bekannt war, daß eine Erhöhung des Polymeranteils keine nennenswerte Verbesserung der Gefügestabilisierung zur Folge hatte (siehe Abschnitt 5).

Bevor näher über die Untersuchungen und deren Ergebnisse berichtet wird, soll zunächst in Abschnitt 4.1 auf die Angriffsmechanismen eingegangen werden, denen der Normalbeton und die PCC-Systeme in der Praxis bei Frost-Tausalzbeanspruchung ausgesetzt sind. Ferner werden die zum Nachweis von etwaigen, durch die Beanspruchungen und die Polymerzugabe selbst bewirkten strukturellen Gefügeunterschieden eingesetzten Untersuchungsmethoden in Abschnitt 4.2 vorgestellt.

#### 4.1 Frost-Tausalzangriff

Unterliegen der Witterung ausgesetzte Betonbauwerke alljährlich vielmaligen Frost-Tauwechseln, so kann es zu Frostschäden in Form von Rissen und Gefügebrauchungen mit der Folge von Abwitterungen und Abplatzungen kommen. Folglich ist ein hoher Frostwiderstand von erheblichem Interesse für die Dauerhaftigkeit.

Bezüglich der bis heute bekannten Schädigungsmechanismen unterscheidet man zwischen mikroskopischer und makroskopischer Frostzerstörung.

Makroskopische Frostzerstörungen entstehen aufgrund der ungleichen Wärmeausdehnung von Zementstein und Zuschlag auf der einen und Eis auf der anderen Seite [45, 47]. Durch die thermische Unverträglichkeit kommt es insbesondere bei steilen Temperaturgradienten und rascher Abkühlung zu thermisch bedingten Eigenspannungen im Betongefüge, die zu den genannten Schädigungen führen können.

Als Ursache für mikroskopische Frostschäden kann dagegen ein hydrodynamischer Effekt in Form eines hydraulischen Drucks, ein kapillarer Effekt und die Schädigung des Betongefüges durch osmotischen Druck genannt werden [4, 45 bis 48]: Kommt es im Zuge des Frostangriffs zur Eisbildung im Beton, ist diese mit einer Volumenzunahme des Eises gegenüber Wasser von ca. 9 % verbunden. Der Gefriervorgang findet zunächst in den Grobporen bei Temperaturen zwischen 0 und ca. -5°C statt, da der Phasenübergang in den Kapillarporen mit abnehmendem Porenradius bei immer tieferen Temperaturen erfolgt. Dabei wird vom Eis überschüssiges, noch nicht gefrorenes Wasser in feinere Poren verdrängt. Bei ungenügenden Verdrängungsmöglichkeiten baut sich ein hydraulischer Druck auf, der zur Gefügedehnung und bei mehrfacher Wiederholung zur Gefügesprengung poröser Zuschläge und ggf. des Zementsteins führen kann. Zudem entstehen Dampfdruckunterschiede zwischen Eis und Wasser, so daß eine Wasserwanderung von den feineren Poren zum Eis in den gröberen Poren einsetzt (kapillarer Effekt). Als Folge wächst das Eisvolumen, und es entsteht ein Druck auf das Feststoffgerüst, der zu sich ausbreitenden Mikrorissen führen kann. Der durch das Gefrieren in den Kapillarporen entstehende Poren-

wasserüberdruck ist abhängig von der Geschwindigkeit der Eisbildung, der Durchlässigkeit des Kapillarsystems und den Verdrängungsmöglichkeiten für das unter Druck geratende Porenwasser.

Nach neueren Erkenntnissen werden die meisten Frostschäden im Zementstein durch einen osmotischen Druck ausgelöst, der auf unterschiedliche Ionenkonzentrationen in den Porenlösungen von Kapillarporen zurückgeführt werden kann [4, 45]. Sinkt die Temperatur unter den Gefrierpunkt ab, bilden sich zunächst in den schwach alkalischen Lösungen der Kapillarporen Eiskristalle aus. Durch die erhöhte Alkalität der noch nicht gefrorenen Porenlösungen entsteht ein osmotisches Potential, das die Wassermoleküle in den nahegelegenen nicht gefrorenen Poren dazu bewegt, in die Lösung der befestigten Poren zu diffundieren. Als Folge wird die Lösung verdünnt, was ein weiteres Wachsen der Eiskristalle erlaubt, bis der Kapillarrohraum gefüllt ist. Nimmt das Volumen des Eises weiter zu, entsteht ein Druck auf den Porenraum.

Durch die Verwendung von Taumitteln, meist Kochsalz (NaCl), verschärft sich im allgemeinen der Frostangriff, da Salze die Fähigkeit besitzen, Wasser an sich zu ziehen, was eine Zunahme der Betonfeuchte im Oberflächenbereich nach sich zieht und den Sättigungsgrad erhöht [4, 48]. Zudem erfährt der Beton durch das Aufbringen von Tausalzen auf bereits gefrorene Flächen einen Kälteschock, da ihm die erforderliche Schmelzwärme entzogen wird. Damit verbunden sind hohe Zugspannungen. Ferner besteht die Gefahr, daß es infolge der Salzzuführung zum lagenweisen Gefrieren im Bereich der Betonoberflächen kommt, da die NaCl-Konzentration im Porenwasser innerhalb der Betonstruktur mit der Tiefe abnimmt und sich damit die Gefrierlinie ändert. Mit steigendem Salzgehalt nimmt der Gefrierpunkt ab.

Nach Untersuchungen von Pühringer [49] können in einem Porensystem im Verlauf der Gefrier-Auftauzyklen zusätzliche Drücke durch die Separation von niedrigkonzentrierten Salzlösungen in Wasser und Eis sowie konzentrierte Salzlösungen entstehen. Während das Eis beim Gefrieren an Volumen zunimmt, expandieren Salzlösungen beim Auftauen, wobei die Ausdehnung der Lösungen durch noch nicht geschmolzenes Eis behindert wird. Die

dadurch zusätzlich entstehenden Kräfte üben nach den Berechnungen von Pühringer für 3 %ige NaCl-Lösungen einen maximalen Zerstörungseffekt auf die Betonmatrix aus.

## 4.2 Untersuchungsmethoden

Zum vergleichenden Nachweis struktureller Gefügeunterschiede als Folge der Polymerzugabe sowie des zuvor beschriebenen Frost-Tausalzangriffs bieten sich als Untersuchungsmethoden die Quecksilberhochdruckporosimetrie und die Rasterelektronenmikroskopie an, auf deren grundlegende Meßprinzipien nachstehend kurz eingegangen wird.

Unter der Porosität versteht sich die Gesamtheit jener Poren und sonstiger Hohlräume, die sowohl untereinander zusammenhängen als auch mit der Umgebung in Verbindung stehen [46]. Sie wird gebildet durch

- Gel-, Kapillar- und Luftporen des Zementsteins,
- strukturelle Poren und Fehlstellen wie z.B. Mikrorisse oder Verbundrisse,
- Poren des Zuschlags.

Die Porosität stellt einen wichtigen Strukturparameter dar, von dem die mechanischen und hygrischen Eigenschaften, die Dauerhaftigkeit und damit der Widerstand gegenüber physikalischen und chemischen Angriffen von Betonbauteilen abhängt.

Nach Romberg [50] und Schneider [51] können die in Tabelle 9 zusammengestellten Porenklassen und Porenradienbereiche unterschieden werden. Da die Querschnitte der Gelporen zu gering sind, um von Flüssigkeiten oder Gasen durchströmt zu werden, wird die Durchlässigkeit des intakten, nicht geschädigten Zementsteins von den größeren Kapillarporen bestimmt [46], deren Porenvolumen und Porengrößenverteilung im Beton mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie erfaßt werden kann [52, 53]. Mit dem gleichen Verfahren lassen sich auch im Betongefüge entstandene Mikro- und Makrorisse nachweisen, da sie gemäß Tabelle 9 dem Kapillarporenradienbereich zuzuordnen sind.

Porenklasse	Porenradienbereich
Gelporen	0,001 ... 0,01 $\mu\text{m}$
Kapillarporen	0,01 ... 10 $\mu\text{m}$
Mikrorisse	0,1 ... 1 $\mu\text{m}$
Risse (Makrorisse)	> 0,1 $\mu\text{m}$
Luftporen	1 ... 1000 $\mu\text{m}$

**Tabelle 9:** Porenarten im Zementstein; Porenklassen und Porenradienbereiche [50, 51]

Zur Bestimmung der Porosität wird Quecksilber als inkompressible, nicht benetzende Flüssigkeit unter Druck in das Porensystem einer zuvor bis zur Gewichtskonstanz vakuumgetrockneten Probe gepreßt und durch kontinuierliche Messung die Menge Quecksilber ermittelt, die innerhalb eines Druckbereiches in das Porensystem des Probekörpers gedrückt wird. Unter Zugrundelegung des Modells eines offenen Kapillarporensystems mit zylindrischen Poren wirkt der auf das Quecksilber erzeugte Druck mit der Kraft

$$F = p \cdot r^2 \cdot \pi \quad (1)$$

mit:  $F$  = Kraft  
 $p$  = Druck  
 $r$  = Porenradius

auf den Querschnitt. In entgegengesetzter Richtung wirkt bei unvollständiger Benetzung die Oberflächenspannung entlang des Porenradius mit der Kraft

$$F = -2r \cdot \pi \cdot \sigma_{\text{Hg}} \cdot \cos\theta \quad {}^1) \quad (2)$$

mit:  $\sigma_{\text{Hg}}$  = Grenz-/Oberflächenspannung des Quecksilbers  
 $\theta$  = Kontaktwinkel (Benetzungswinkel).

<sup>1)</sup> negatives Vorzeichen, da der Randwinkel > 90° ist



Das Gleichsetzen der wirkenden Kräfte führt zu der Beziehung

$$p \cdot r^2 \cdot \pi = -2r \cdot \pi \cdot \sigma_{\text{Hg}} \cdot \cos\theta, \quad (3)$$

woraus sich die nachstehende Druck-Radius-Beziehung ergibt

$$r = \frac{2\sigma_{\text{Hg}} \cdot \cos\theta}{p} \quad (4)$$

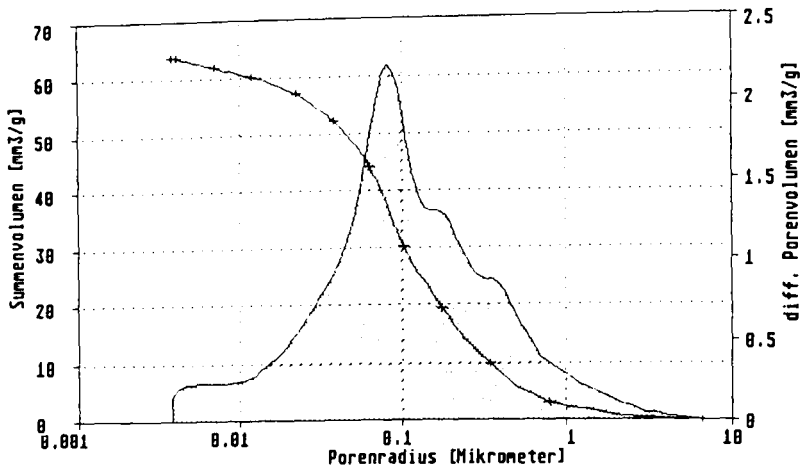
Unter der Annahme, daß sich die Grenz-/Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{Hg}}$  und der Kontaktwinkel  $\theta$  über einen weiten Druckbereich nur geringfügig ändern, können als konstante Werte für die Oberflächenspannung des Quecksilbers  $\sigma_{\text{Hg}} = 0,48 \text{ N/m}$  und für den Kontaktwinkel  $\theta = 141,4^\circ$  in die Gleichung eingesetzt werden [52, 53].

Man erhält dann für den Porenradius die dimensionsbehaftete Beziehung

$$r [\mu\text{m}] = \frac{7,5}{p [\text{bar}]} \quad (5)$$

durch die bei einem bekannten Druck die mit Quecksilber gefüllten Porenradien berechnet werden können. Zusammen mit dem parallel dazu meßtechnisch erfaßten intrudierten Quecksilbervolumen, das jeweils einem bestimmten Druck bzw. Porenradius entspricht, ergibt sich als Meßergebnis die integrale Porenvolumensummen-Porenradienkurve ( $V = f(r)$ ) und bei weiterer Differentiation der integralen Kurve ( $dV/d \lg r$ ) die Häufigkeitsverteilung der Porenradien als „differenziertes Porenvolumen“ (Bild 20). Die Fläche unterhalb eines bestimmten Kurvenabschnitts entspricht hierbei direkt dem Porenvolumen des jeweiligen Porenradienintervalls, wodurch eine übersichtliche und aussagekräftige Darstellung möglich ist.

Mit dem für die Untersuchungen zur Verfügung stehenden Porosimeter konnte die Verteilung der Kapillarporen innerhalb der Gerätenachweisgrenzen zwischen  $0,0038$  und  $7,5 \mu\text{m}$  erfaßt werden.



**Bild 20:** Beispiel für eine Porenvolumensummenkurve mit differenziertem Porenvolumen

Die ebenfalls eingesetzte Rasterelektronenmikroskopie bietet im Vergleich zur konventionellen Lichtmikroskopie erheblich höhere Tiefenschärfe bei gleichzeitig größerem optischen Auflösungsvermögen. Sie wird daher insbesondere vorteilhaft zur Abbildung profilierter Probenoberflächen eingesetzt.

Durch ein aus Objektiv- und Kondensorlinse bestehendes elektromagnetisches Linsensystem wird ein fein gebündelter Elektronenstrahl erzeugt, der zeilenförmig über die Oberfläche des Untersuchungsobjekts gelenkt wird. Die Wechselwirkung des auftreffenden energiereichen Elektronenstrahls mit den Probenatomen verursacht das Entstehen einer Reihe verschiedener probenspezifischer physikalischer Signale, von denen insbesondere die Sekundär- und Rückstreuелектronen- sowie die Röntgenemission zur Bilderzeugung bzw. Mikroanalyse genutzt werden.

Während die sogenannten Rückstreuелектronen hohe Energien bis hinauf zur durch die Beschleunigungsspannung des Rasterelektronenmikroskopes gegebenen Maximalenergie

aufweisen, sind die Sekundärelektronen durch ihre niedrige Energie in der Größenordnung von 50 eV gekennzeichnet. Die hierdurch bewirkte geringere Austrittstiefe als bei der Rückstreuelektronenemission, welche primär zur Phasenanalyse an planen Proben genutzt wird, prädestiniert das Sekundärelektronensignal für die Erzeugung hochaufgelöster Abbildungen der Probenoberflächentopographie. Letzteres wird durch einen aus Szintillator und Fotovervielfacher bestehenden Detektor aufgenommen und verstärkt.

Das vergrößerte Bild der Probenoberfläche entsteht auf dem Monitorschirm einer Fernsehbirldröhre, deren Elektronenstrahl synchron zu dem die Probenoberfläche abtastenden („abrasternden“) Primärelektronenstrahl über den Leuchtschirm der Bildröhre geführt wird und gemäß seiner Intensität die Schirmhelligkeit moduliert.

#### **4.3 Porosität und Morphologie unbeanspruchter PCC**

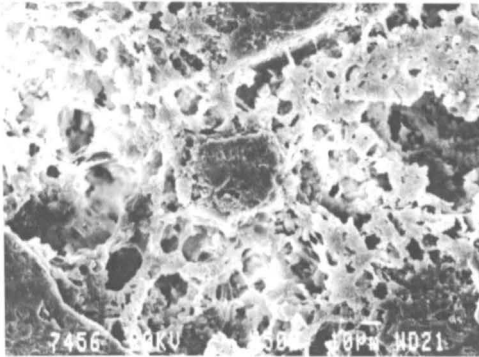
Zum Nachweis der durch die zur Modifizierung der Instandsetzungsbetone eingesetzten Polymeradditive D1 bis D5 hervorgerufenen Gefüge wurden rasterelektronenmikroskopische und quecksilberdruckporosimetrische Untersuchungen an mit den Mischungsrezepturen gemäß Abschnitt 3.2 hergestellten Zylindern von 100 mm Durchmesser und 70 mm Höhe durchgeführt. Die Proben lagerten nach der Herstellung 1 d lang feucht und anschließend im Normalklima DIN 50014 -23/50-2 [36], bis im Betonalter von 26 Wochen Bohrkern mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Höhe von 10 mm entnommen wurden.

Für die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung konnte die Zementmatrix der zuvor angeschliffenen Bohrkern der PCC-Systeme zur Sichtbarmachung des polymeren Gefüges durch eine Ätzung mit Salpetersäure aus dem oberflächennahen Bereich extrahiert werden; die säure- und alkalibeständige Polymerphase blieb dabei für den Fall einer geschlossenen Polymerphase ebenso bestehen wie der quarzische Zuschlag. Nach einer anschließenden Vakuumtrocknung bei Raumtemperatur wurden die Proben auf Metalltellern adaptiert und in einem Sputtergerät durch Kathodenzerstäubung von Gold mit der für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung erforderlichen elektrisch leitenden Schicht versehen.

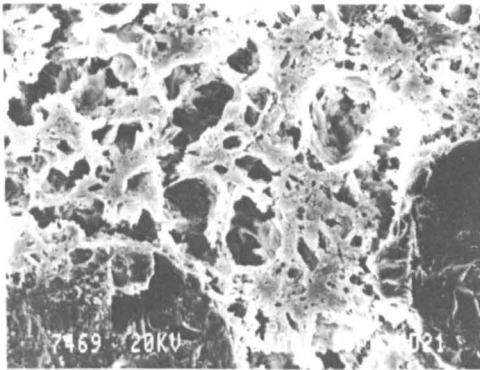
Den Einfluß der Polymere auf die Gefügeentwicklung verdeutlichen die in den Bildern 21 bis 26 dargestellten Aufnahmen der freigelegten Polymermatrix, deren Bildvergrößerung die in Form eines  $\mu\text{m}$ -Striches eingeblendete Meßmarke wiedergibt. Ausweislich der Gefügaufnahmen ist es durch die während der Erhärtung herrschenden Temperaturverhältnisse bei den vinylacetatethylen- (D1), acrylat- (D2)-, styrolbutadien- (D3) und styrol-acrylatmodifizierten Betonen (D4) zur Verfilmung der mit 10 Vol.-% zugesetzten Polymereteilchen und zur Ausbildung eines zusammenhängenden Polymergerüsts mit räumlich verzweigten, stegartigen Polymerbrücken gekommen (Bilder 21 bis 24). Der direkte Vergleich der durch Zugabe der verschiedenen Basismaterialien ausgebildeten polymeren Gefüge läßt keine wesentlichen Unterschiede in der jeweils entstandenen Polymermatrix erkennen, die im Bereich der Grenzschicht zwischen Polymer und Zuschlag offensichtlich an die Zuschlagkörner ankoppelt.

Für den mit der Styrolacrylatdispersion D5 modifizierten Beton läßt die in Bild 25 dargestellte Gefügaufnahme dagegen erkennen, daß der zwischen den Zuschlägen befindliche Raum nicht von der Polymermatrix überbrückt wird. Das Gefüge wird damit durch eine offene, durch den Ätzprozeß zusammen mit dem Zementstein entfernte Kunststoffphase gekennzeichnet. Ursächlich hierfür dürfte die im Probenrandbereich durch die Hydrationswärme nicht erreichte Mindestfilmbildetemperatur des Polymers sein, da die Betrachtung des Gefüges einer zusätzlich aus dem Probeninneren (Randabstand ca. 10 mm) entnommenen Probe ebenfalls eine zusammenhängende, allerdings im Vergleich zu den Aufnahmen der D1 bis D4 modifizierten Betone nicht so feingliedrige, an die Zuschlagkörner ankoppelnde Polymermatrix zeigt (Bild 26).

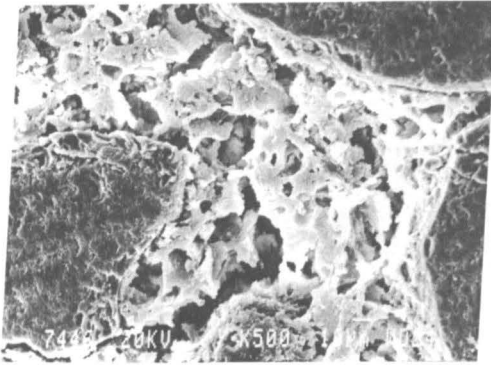
Eine vergleichbare Matrixstruktur weisen die hier nicht gesondert dargestellten Gefügaufnahmen der mit einem Kunststoffbindemittelanteil von 15 Vol.-% modifizierten Ansätze auf, wobei das nach der Ätzung verbleibende Polymergerüst aufgrund des erhöhten Polymergehalts bei allen Proben insgesamt etwas enghmaschiger bzw. geschlossener wirkt.



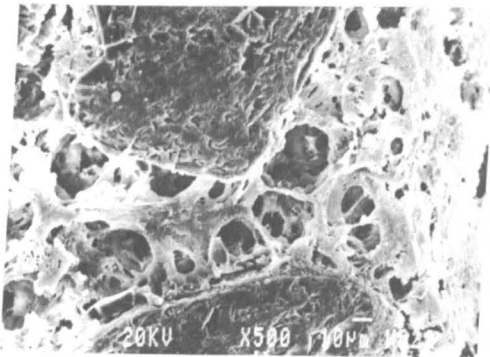
**Bild 21:** Gefüge einer geätzten vinylacetatethylen modifizierten Betonprobe (D1).  
Kunststoffbindemittelanteil: 10 Vol.%; w/z = 0,4



**Bild 22:** Gefüge einer geätzten acrylatmodifizierten Betonprobe (D2).  
Kunststoffbindemittelanteil: 10 Vol.%; w/z = 0,4



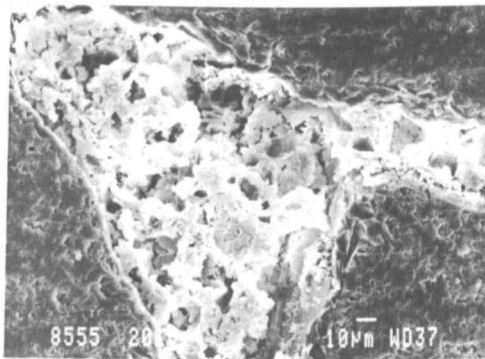
**Bild 23:** Gefüge einer geätzten styrolbutadien modifizierten Betonprobe (D3).  
Kunststoffbindemittelanteil: 10 Vol.%; w/z = 0,4



**Bild 24:** Gefüge einer geätzten styrolacrylat modifizierten Betonprobe (D4).  
Kunststoffbindemittelanteil: 10 Vol.%; w/z = 0,4



**Bild 25:** Gefüge einer geätzten styrolacrylat modifizierten Betonprobe (D5).  
Kunststoffbindemittelanteil: 10 Vol.%; w/z = 0,4



**Bild 26:** wie Bild 25, aber aus der Probenkörpermitte

Für die Porositätsuntersuchungen wurden Probensegmente aus den Zylindern entnommen, bis zur Gewichtskonstanz unter einem Druck von  $10^{-5}$  bar bei Raumtemperatur in einem Vakuumschrank getrocknet und anschließend für die Beaufschlagung mit Quecksilber in ein als Meßraum dienendes Dialometergefäß mit einem Meßgefäßvolumen von 35 cm<sup>3</sup> gebracht.

Wie die in Tabelle 10 aufgeführten Porensystemkennwerte und die in den Bildern 27 bis 31 wiedergegebenen Porenverteilungskurven erkennen lassen, wird die Porenverteilung im Vergleich zum nichtmodifizierten Normalbeton durch Polymerart und -menge zum Teil recht signifikant beeinflußt.

Der kunststofffreie Referenzbeton weist eine Gesamtporosität von knapp 14 % und ein stark ausgeprägtes Maximum der Verteilungsfunktion („häufigster Porenradius“) bei etwa 0,08 µm auf, was am deutlichsten in Bild 30 an der mit Rechtecksymbolen versehenen Porenverteilungskurve zu erkennen ist. Der größte Anteil der Poren liegt nahezu symmetrisch um das Maximum verteilt im Porenradienbereich von 0,01 bis 0,1 µm mit einer Teilporosität von 6,4% und im Bereich von 0,1 bis 1,0 µm mit einer Teilporosität von 6,2 % vor.

Durch die 10 Vol.-%ige Zugabe der Acrylatdispersion D2, der Styrolacrylatdispersion D5 und insbesondere durch die Styrolacrylatdispersion D4 kommt es gegenüber der Referenz zur Herabsetzung der Gesamtporosität (Tabelle 10) sowie zur Ausbildung wesentlich feinerer Poren (Bild 28, 30 und 31). Sie liegen bevorzugt im Porenradienbereich zwischen 0,01 bis 0,1 µm und sind mit Ausnahme des D5-modifizierten Betons durch vergleichsweise schwach ausgebildete Maxima der Verteilungskurven im Radienbereich von ca. 0,02 µm (D4) bzw. 0,04 µm (D2 und D5) charakterisiert.

Bei gleichem Polymergehalt kann dagegen bei den vinylacetatethylen- (D1, Bild 27) und styrolbutadienmodifizierten Betonen (D3, Bild 29) ein gegenüber der kunststofffreien Referenz stark erhöhtes Porenvolumen mit Gesamtporositäten von etwa 16,5 % festgestellt werden. Bei beiden PCC-Systemen bilden sich zwei recht eindeutige Maxima in den Verteilungskurven und damit zwei verschiedene, einander durchdringende Porensysteme aus, wobei sich die Porenverteilungen der Betone auffällig voneinander unterscheiden und



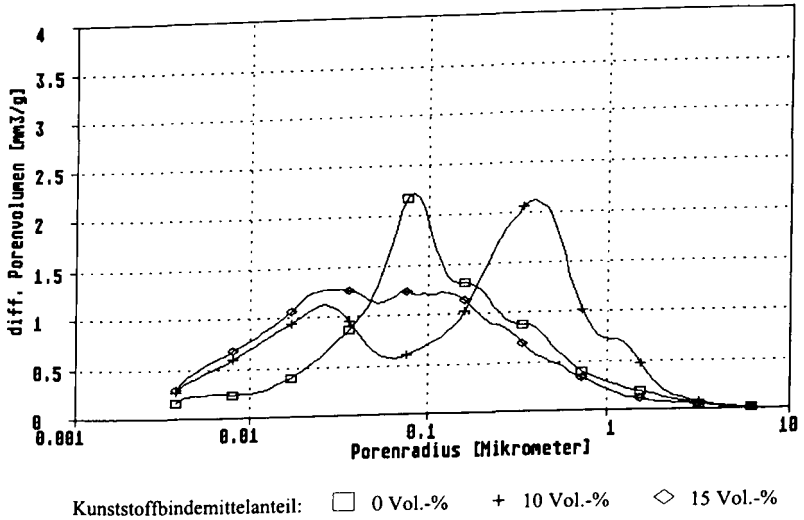
sich der D1-modifizierte Beton durch ein stark ausgeprägtes Maximum bei rund  $0,4 \mu\text{m}$  im Grobporenbereich von dem D3-modifizierten Beton abhebt.

Durch eine Kunststoffzugabe von 15 Vol.-% kommt es bei den D1 bis D3 modifizierten Ansätzen gegenüber den mit 10 Vol.-% modifizierten Betonen zur Verringerung der Gesamtporosität, was sich insbesondere bei den vinylacetatethylen- (D1, Bild 27) und styrol-butadienmodifizierten (D3, Bild 29) Betonen durch eine erhebliche Abnahme des Porenvolumens im Grobporenbereich  $> 0,1 \mu\text{m}$  und eine dem Referenzbeton entsprechende Gesamtporosität von ca. 14 % bemerkbar macht.

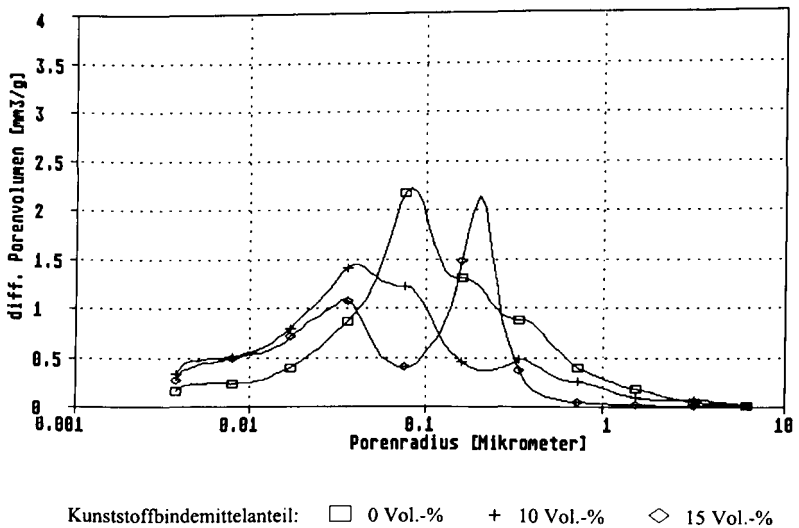
Beim acrylatmodifiziertem Ansatz (D2, Bild 28) ist ebenfalls eine Abnahme des Porenvolumens im Bereich  $> 1,0 \mu\text{m}$  festzustellen, wobei die Gesamtporosität in geringerem Maße abnimmt und es zur Ausbildung eines stark ausgeprägten zweiten Porenmaximums im Porenbereich von ca.  $0,3 \mu\text{m}$  kommt.

Polymeradditiv	Kunststoffbindemittelanteil [Vol.-%]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Gesamtporosität [%]	Teilporosität [%] im Porenradienbereich				Maximum der Porenverteilung	
				$< 0,01 \mu\text{m}$	$0,01-0,1 \mu\text{m}$	$0,1-1,0 \mu\text{m}$	$> 1,0 \mu\text{m}$	erstes	zweites
<b>Referenz</b>	0	2,18	13,8	0,6	6,4	6,2	0,6	0,081	-
<b>D1</b>	10	2,06	16,5	1,2	5,2	8,7	1,4	0,025	0,370
	15	2,13	13,9	1,4	7,2	4,9	0,4	0,073	-
<b>D2</b>	10	2,19	11,8	1,3	7,0	3,0	0,5	0,039	-
	15	2,25	10,9	1,2	4,9	4,7	0,1	0,035	0,290
<b>D3</b>	10	2,02	16,8	0,8	6,3	8,0	1,6	0,059	0,145
	15	2,11	13,6	0,8	9,0	3,6	0,2	0,057	-
<b>D4</b>	10	2,21	10,0	2,1	6,1	1,6	0,2	0,017	0,058
<b>D5</b>	10	2,28	14,60	1,4	10,0	2,8	0,4	0,040	0,850

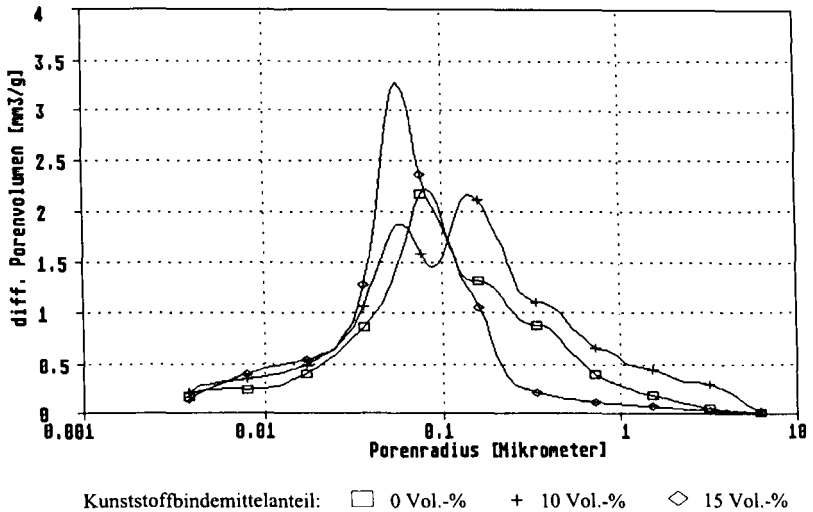
**Tabelle 10:** Zusammenstellung der mittels der Quecksilberdruckporosimetrie an kunststofffrei hergestellten sowie mit den Polymeradditiven D1 bis D5 modifizierten Betonproben gemessenen Porenkennwerte.  $w/z = 0,4$



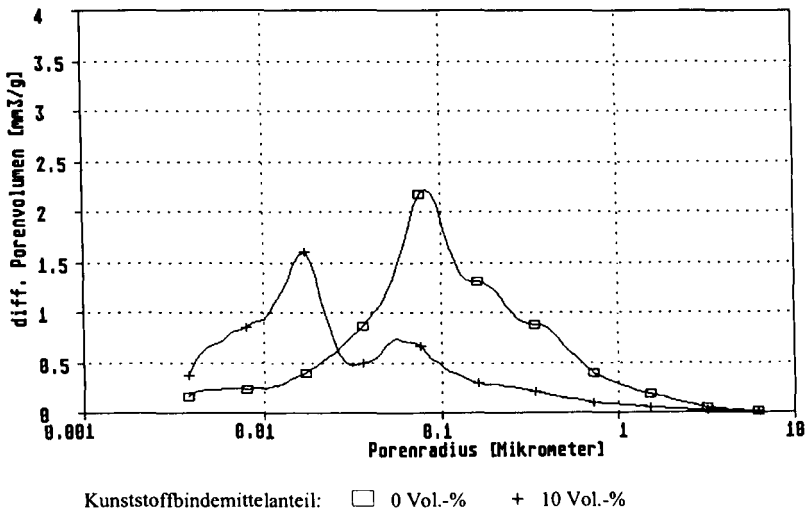
**Bild 27:** Gegenüberstellung der Porenverteilung vinylacetatethylenmodifizierter (D1) und kunststofffreier Betonproben.  $w/z = 0,4$



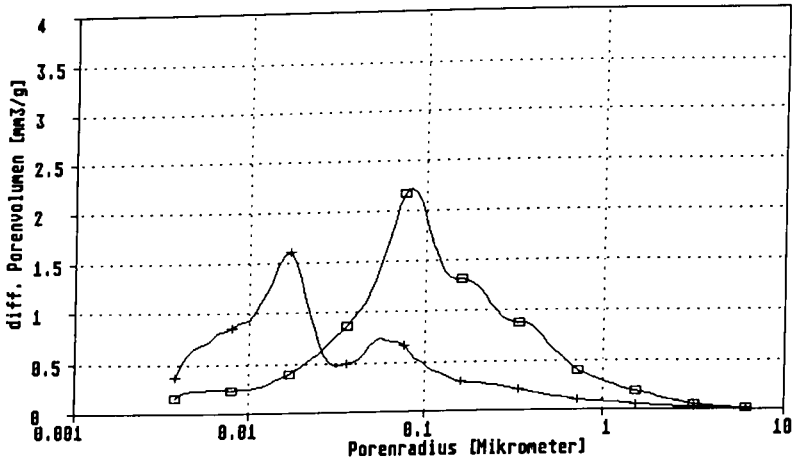
**Bild 28:** Gegenüberstellung der Porenverteilung acrylatmodifizierter (D2) und kunststofffreier Betonproben.  $w/z = 0,4$



**Bild 29:** Gegenüberstellung der Porenverteilung styrolbutadienmodifizierter (D3) und kunststofffreier Betonproben.  $w/z = 0,4$



**Bild 30:** Gegenüberstellung der Porenverteilung einer styrolacrylatmodifizierten (D4) und einer kunststofffreien Betonprobe.  $w/z = 0,4$



Kunststoffbindemittelanteil: □ 0 Vol.-% + 10 Vol.-%

**Bild 31:** Gegenüberstellung der Porenverteilung einer styrolacrylatmodifizierten (D5) und einer kunststofffreien Betonprobe. w/z = 0,4

Interessant ist an dieser Stelle der Vergleich der in Tabelle 11 zusammengestellten Porositätskennwerte des kunststofffreien Referenzbetons und der mit 10 Vol.-% polymermodifizierten Betone mit den in Abschnitt 3 bei gleichen Polymeranteilen im gleichen Betonalter ermittelten Druckfestigkeiten sowie den bei der Frischbetonherstellung gemessenen Luftporengehalten. Es zeigt sich, daß sowohl die Teilporositäten in den Radienbereichen von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 1,0  $\mu\text{m}$  für sich allein als auch die sich daraus ergebende Summe mit der Druckfestigkeit korrelieren und sich ferner in den Luftporengehalten widerspiegeln. Somit führt eine gegenüber der Referenz infolge der Modifizierung erhöhte Kapillarporosität im Porenradienbereich  $> 0,1 \mu\text{m}$  zu geringeren Druckfestigkeiten und umgekehrt.

Polymer- additiv	Kunststoff- bindemittel- anteil  [Vol.-%]	Teilporosität [%] im Porenradienbereich		Teilporosität [%] im Porenradienbereich  Summe aus (1) und (2) > 1,0 µm	91 d Druck- festigkeit  [N/mm <sup>2</sup> ]	Luftporen- gehalt  [%]
		(1) 0,1-1,0 µm	(2) > 1,0 µm			
D4	10	1,6	0,2	1,8	64,7	2,7
D5	10	2,8	0,4	3,2	61,5	2,7
D2	10	3,0	0,5	3,5	64,0	3,6
Referenz	0	6,3	0,6	6,9	59,6	3,1
D3	10	8,1	1,6	9,7	49,2	4,5
D1	10	8,7	1,4	10,1	45,3	6,4

**Tabelle 11:** Korrelation der Porositätskennwerte mit Druckfestigkeit und Luftporengehalt

#### 4.4 Porosität und Morphologie Frost-Tausalzbeanspruchter PCC

Für die Durchführung der Frost-Tausalzprüfung wurden mit den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Mischungsrezepturen Zylinder mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Höhe von 70 mm hergestellt und der nachstehenden Referenzlagerung und Frost-Tausalzlagerung unterworfen:

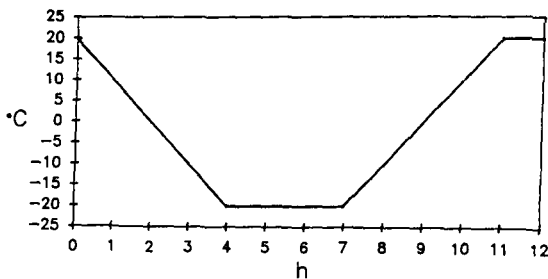
Lagerung 1: 1 d Feuchtkasten in der Schalung  
danach Normalklima DIN 50014-23/50-2

Lagerung 2: 1 d Feuchtkasten in der Schalung  
27 d Normalklima DIN 50014-23/50-2  
7 d kapillares Saugen  
40 Frostzyklen

Die am Institut für Bauforschung der RWTH Aachen durchgeführte Frost-Tausalzbeanspruchung erfolgte nach Angaben von Sasse und Rößler [54] mit dem CDF-Test (Capillary Suction of De-Icing Chemicals and Freeze-Thaw-Test), der in neuerer Zeit entwickelt und von Setzer und Hartmann 1991 in [55, 56] ausführlich beschrieben wurde.

Im Betonalter von 14 d wurden an den Zylindern für die Frost-Tausalzprüfung (Lagerung 2) die Mantelflächen zur Vermeidung einer eventuell auftretenden seitlichen Abwitterung mit

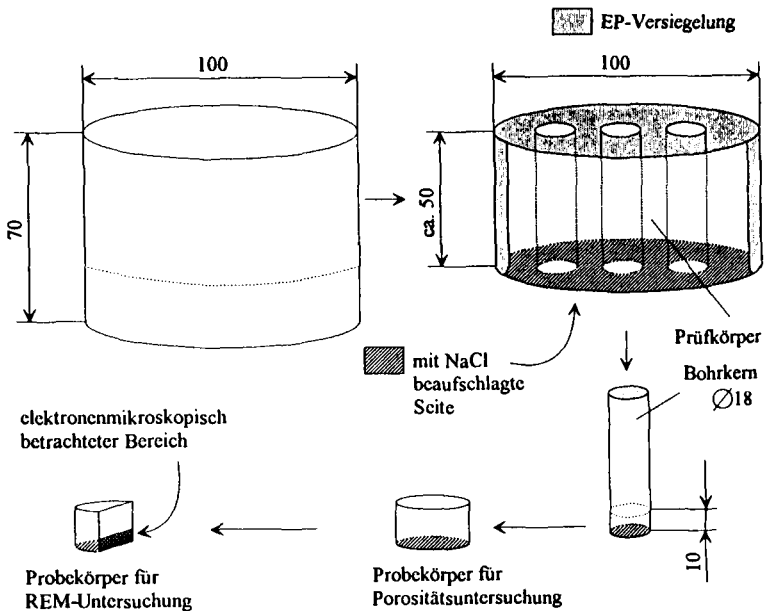
einem lösemittelfreien Epoxidharz versiegelt und nach dem Aushärten des Harzes die Stirnseiten derart abgesägt, daß Zylinder mit einer Höhe von ca. 50 mm entstanden. Die Probeneinlagerung in die Tausalzlösung erfolgte im Probenalter von 28 d, indem die Proben mit der bei der Herstellung gesägten Zylinderdeckfläche in Edelstahlbehältern auf 10 mm hohe Abstandhalter gelegt wurden. Anschließend wurde 3 %ige NaCl-Lösung eingefüllt; über Kapillarröhrchen mit einer angeschlossenen Wasserstrahlpumpe konnte ein Füllstand von exakt 15 mm eingestellt werden, so daß die Proben 5 mm tief in der Prüflösung eingetaucht waren. Das kapillare Saugen erfolgte bei 23 °C über einen Zeitraum von 7 d. Um eine konstante Lösungskonzentration zu gewährleisten, wurden die Probenbehälter mit einem Deckel verschlossen. Die Frost-Tauwechselbeanspruchung erfolgte unmittelbar nach dem kapillaren Saugen in einer Klimatrube mit dem in Bild 32 dargestellten 12-stündigen Regel-Temperatur-Zyklus, der insgesamt 40 mal durchlaufen wurde. Während der Beanspruchung wurde die Abwitterungsmenge von Sasse und Rößler [54] zur Beurteilung des Frost-Tausalzwiderstandes bestimmt. Für die Strukturuntersuchungen stand von fünf je Parametervariation untersuchten Proben diejenige Zylinderprobe zur Verfügung, die dem Mittelwert der Abwitterung am nächsten lag.



**Bild 32:** Regel-Temperatur-Zyklus [56]

Sowohl für die quecksilberdruckporosimetrischen als auch für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden aus den PCC-Systemen nach erfolgter Lagerung 1 bzw. 2 senkrecht zur beaufschlagten Fläche Bohrkerne mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Höhe von ca. 50 mm entnommen, von denen auf der beanspruchten Seite wiederum Scheiben von 10 mm Stärke naß abgesägt wurden (Bild 33). Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse erfolgte die Probenahme damit aus einem stets gleichen

oberflächennahen Bereich. Eine durch etwaige, sich über die Probekörperhöhe einstellende unterschiedliche Schädigungszonen hervorgerufene Beeinflussung der Ergebnisse der Porositätsuntersuchungen sollte damit möglichst klein gehalten werden. Während für die Bestimmung der Porosität jeweils 3 Bohrscheiben zur Verfügung standen, wurde für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung eine vierte Scheibe parallel zur Entnahmerichtung gespalten und die nahe des Oberflächenbereichs zu betrachtende Fläche einer Bohrkernhälfte plangeschliffen. Zur Sichtbarmachung des polymeren Gefüges konnte die Zementsteinmatrix der zu untersuchenden PCC-Systeme - wie bereits in Abschnitt 4.3 beschrieben - im oberflächennahen Bereich der Schlißfläche durch Ätzen mit Salpetersäure extrahiert und die Proben entsprechend präpariert werden. Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit wurden alle Proben gleichermaßen senkrecht zur beanspruchten Probenoberfläche bis in eine Eindringtiefe von ca. 700 bis 800  $\mu\text{m}$  betrachtet.



**Bild 33:** Schematische Darstellung von Probekörper und Probenahme für die quecksilberdruckporosimetrischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen

Den Effekt der Frost-Tausalzbeanspruchung verdeutlichen die in Tabelle 12 aufgelisteten Porensystemkennwerte und die in den Bildern 34 bis 39 enthaltenen zugehörigen Porenvolumenverteilungen. Gegenübergestellt sind jeweils das differenzierte Porenvolumen der unbeanspruchten (Lagerung 1) und der Frost-Tausalzbeanspruchten Proben (Lagerung 2).

Die Betrachtung der Kurvenverläufe im Porenradienbereich  $> 0,1 \mu\text{m}$ , wo eine durch Frost-Tausalzbeanspruchung initiierte Mikrorißbildung zu erwarten ist, läßt zum Teil recht signifikante Unterschiede in den Verteilungskurven erkennen, die auf eine Schädigung der Betonmatrix durch den Frost-Tausalzangriff hindeuten.

Augenfällig bei den mit einem Kunststoffbindemittelanteil von 10 Vol.-% modifizierten Betonen sind der acrylat- (D2, Bild 35) und die styrolacrylatmodifizierten Betone D4 (Bild 37) und D5 (Bild 38); ihre Verteilungskurven lassen ein gegenüber den Vergleichskurven der unbeanspruchten PCC zum Teil deutlich größeres Porenvolumen erkennen, das vermutlich auf entstandene Mikrorisse zurückzuführen ist. Der Beton D2 weist dabei im Porenbereich  $> 1 \mu\text{m}$  die größte Volumenzunahme auf.

Widerstandsfähiger sind dagegen gemäß der Porenradienverteilungen in den Bildern 34 und 36 der vinylacetatethylen- (D1) und styrolbutadienmodifizierte (D3) Beton. Während ersterer im Bereich  $> 0,1 \mu\text{m}$  ausschließlich zwischen den Radien von  $0,1$  bis  $1,0 \mu\text{m}$  ein leicht erhöhtes Volumen erkennen läßt, verläuft das Porenspektrum des frostbeanspruchten Betons D3 deutlich unterhalb der Kurvenfunktion der unbeanspruchten Probe.

Da auch die Verteilungskurve des kunststofffreien Betons (Bild 39) im betrachteten Porenbereich eine Volumenzunahme zeigt, die leicht unterhalb des D4-modifizierten Betons liegt, kann für die mit 10 Vol.-% hergestellten PCC tendenziell festgestellt werden, daß die aufgrund der Porenverteilungen poröseren PCC D1 und D3 gegenüber dem nichtmodifizierten Referenzbeton offensichtlich einen höheren Frost-Tausalzwiderstand aufweisen als die feinporigeren modifizierten Systeme D2, D4 und D5.



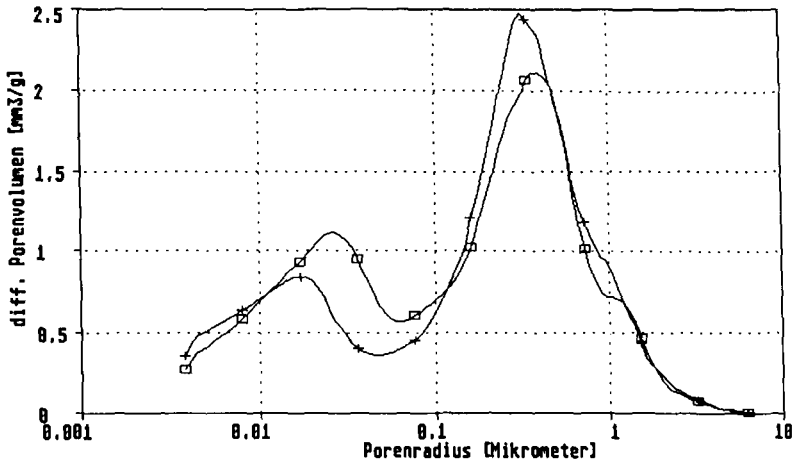
Bestätigt wird der festgestellte Effekt durch die Versuchsergebnisse der mit einem erhöhten Kunststoffbindemittelanteil von 15 Vol.% hergestellten PCC (Bilder 34 bis 36 unten), da insbesondere die Verteilungskurven der frostbeanspruchten D1- und D2-modifizierten Betone gegenüber den infolge der erhöhten Polymerzugabe insgesamt nicht so grobporigen Vergleichskurven der unbeanspruchten PCC eine wesentliche Zunahme des Porenvolumens im Grobporenbereich erkennen lassen. Bei dem D1-modifizierten Beton (Bild 34) geht somit der bei geringerem Polymeranteil festgestellte Frost-Tausalz widerstand infolge der erhöhten Polymerzugabe und der damit einhergehenden Porenradienabnahme im Bereich  $> 0,1 \mu\text{m}$  verloren, während der Kunststoffbindemittelanteil von 15 Vol.-% beim Beton D2 (Bild 35) aufgrund der gleichen Ursache offensichtlich zu einer wesentlich höheren Schädigung des Betongefüges und damit zu einer zunehmenden Frost-Tausalzempfindlichkeit führt. Weiterhin kann der styrolbutadienmodifizierte Beton D3 (Bild 36) als widerstandsfähig gegenüber Frost-Tausalzangriff eingestuft werden, obwohl auch hier bei einem direkten Vergleich der Verteilungskurven im Grobporenbereich ein geringfügig erhöhtes Porenvolumen erkennbar ist.

Im Radienbereich  $< 0,1 \mu\text{m}$  lassen sowohl die mit 10 und 15 Vol.-% modifizierten PCC als auch der Referenzbeton in ihren Porenspektren - neben im Radienbereich von  $0,01$  bis  $0,1 \mu\text{m}$  sichtbaren Volumenabnahmen und Verschiebungen der „häufigsten Porenradien“ - einen nicht erwarteten Anstieg des Porenvolumens im Porenbereich  $< 0,01 \mu\text{m}$  erkennen. Ursächlich für die Volumenzunahme ist vermutlich das in den Poren durch kapillares Saugen befindliche Salz, das während der Vakuumtrocknung auskristallisiert und die im größeren Radienbereich vorhandenen Poren zusetzt bzw. verengt. Es ist vorstellbar, daß dadurch die im größeren Porenbereich von  $0,01$  bis  $0,1 \mu\text{m}$  festgestellte Abnahme der Porosität sowie der Porositätsanstieg im feineren Bereich  $< 0,01 \mu\text{m}$  vorgetauscht wird.

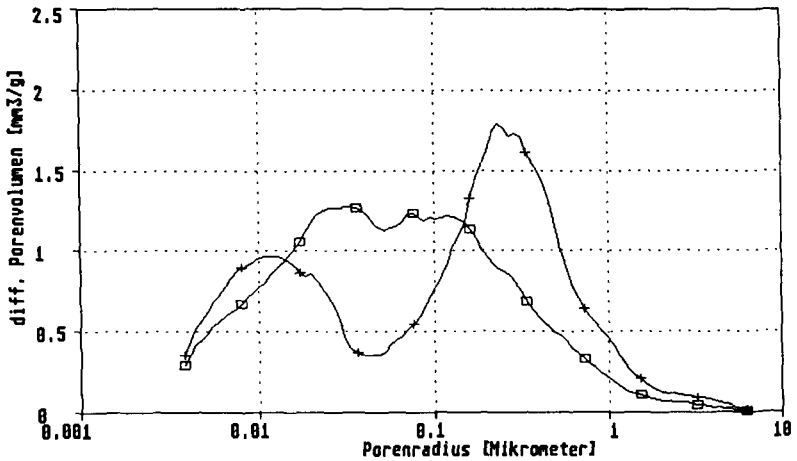
Polymer- additiv	Kunststoff- bindemittel- anteil  [Vol.-%]	Proben- lagerung	Dichte  [g/cm <sup>3</sup> ]	Gesamt- porosität  [%]	Teilporosität [%] im Porenradienbereich				Maximum der Poren- verteilung	
					< 0,01 µm	0,01-0,1 µm	0,1-1,0 µm	> 1,0 µm	erstes	zweites
Referenz	0	1	2,18	13,9	0,6	6,4	6,3	0,6	0,081	-
		2	2,17	11,3	0,9	4,8	4,3	1,5	0,052	0,450
D1	10	1	2,06	16,5	1,2	5,2	8,7	1,4	0,025	0,370
		2	2,04	15,7	1,4	3,7	9,0	1,4	0,017	0,320
	15	1	2,09	13,9	1,4	7,2	4,9	0,4	0,073	-
		2	2,06	14,3	1,8	4,2	7,5	0,8	0,011	0,25
	10	1	2,19	11,8	1,3	7,0	3,0	0,5	0,039	0,35
		2	2,15	11,0	1,7	4,4	3,1	1,8	0,022	0,008
D2	15	1	2,25	10,9	1,2	4,9	4,7	0,1	0,035	0,29
		2	2,17	10,5	1,7	3,2	3,1	2,5	0,193	2,28
	10	1	2,02	16,8	0,8	6,3	8,1	1,6	0,059	0,145
		2	2,13	12,3	1,0	5,9	4,3	1,1	0,011	0,098
	15	1	2,11	13,6	0,8	9,0	3,6	0,2	0,055	-
		2	1,56	10,0	0,8	6,4	2,4	0,4	0,050	-
D3	10	1	2,31	10,0	2,1	6,1	1,6	0,2	0,017	0,058
		2	2,16	10,4	2,5	4,7	2,1	1,1	0,018	-
D4	10	1	2,28	14,6	1,4	10,0	2,8	0,4	0,040	0,850
		2	2,24	14,4	1,4	8,3	3,5	1,1	0,038	-

Probenlagerung 1: 1 d Feuchtkasten in der Schalung, danach Normalklima DIN 50014-23/50-2  
 Probenlagerung 2: 1 d Feuchtkasten in der Schalung, 27 d Normalklima DIN 50014-23/50-2,  
 7 d kapillares Saugen, 40 Frostzyklen mit NaCl im CDF-Test

**Tabelle 12:** Zusammenstellung der mittels der Quecksilberdruckporosimetrie an polymermodifizierten und kunststofffrei hergestellten, unbeanspruchten (Lagerung 1) und Frost-Tausalzbeanspruchten (Lagerung 2) Betonproben gemessenen Kennwerte. w/z = 0,4

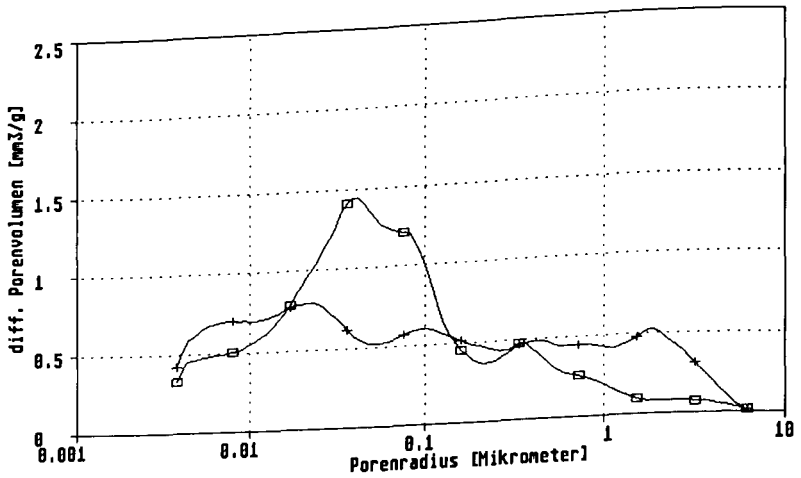


(a) Kunststoffbindemittelanteil: 10 Vol.-% □ Lagerung 1 + Lagerung 2

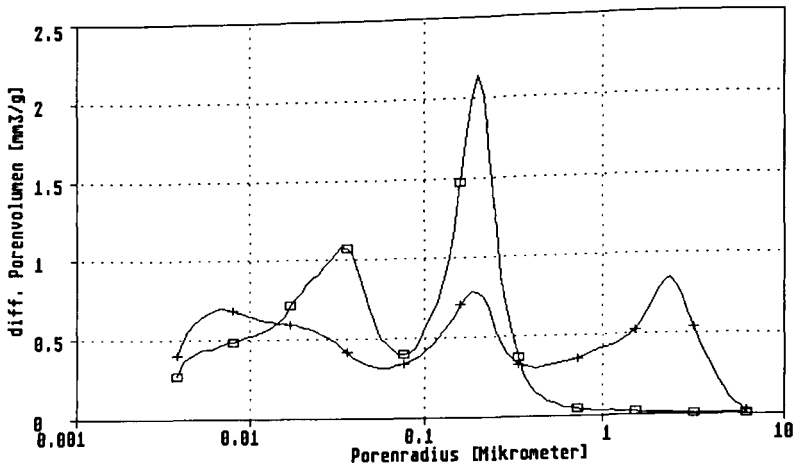


(b) Kunststoffbindemittelanteil: 15 Vol.-% □ Lagerung 1 + Lagerung 2

**Bild 34:** Gegenüberstellung der Porenverteilung einer unbeanspruchten (Lagerung 1) und einer Frost-Tausalzbeanspruchten (Lagerung 2) vinylacetatethylen-modifizierten (D1) Betonprobe.  $w/z = 0,4$

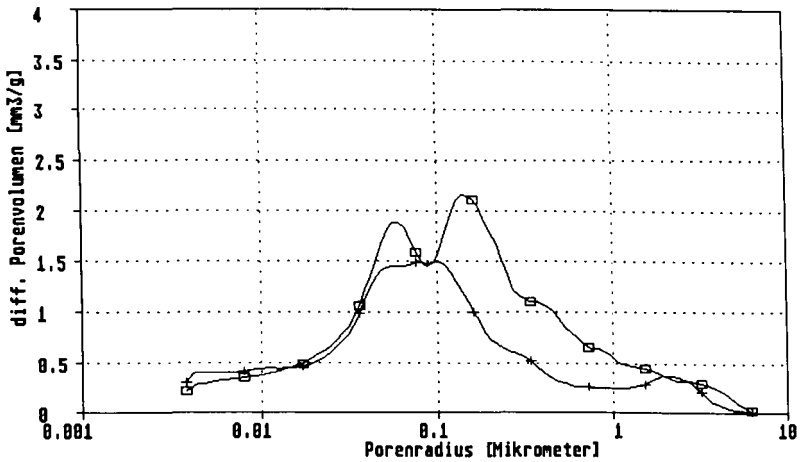


(a) Kunststoffbindemittelanteil: 10 Vol.-% □ Lagerung 1 + Lagerung 2

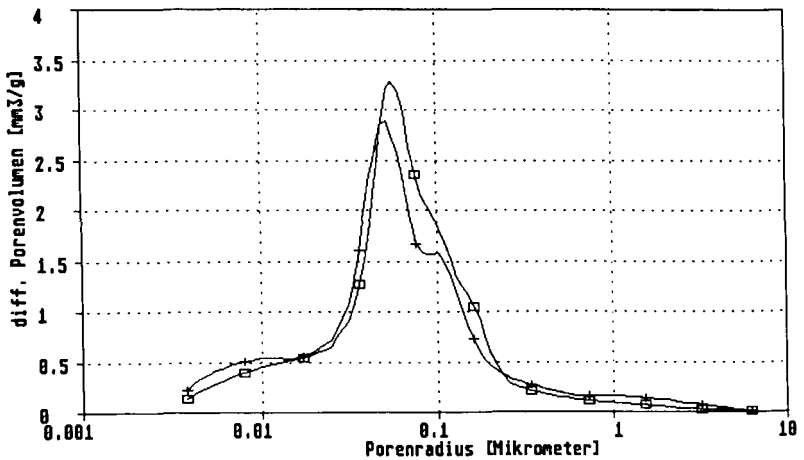


(b) Kunststoffbindemittelanteil: 15 Vol.-% □ Lagerung 1 + Lagerung 2

**Bild 35:** Gegenüberstellung der Porenverteilung einer unbeanspruchten (Lagerung 1) und einer Frost-Tausalzbeanspruchten (Lagerung 2) acrylat-modifizierten (D2) Betonprobe.  $w/z = 0,4$

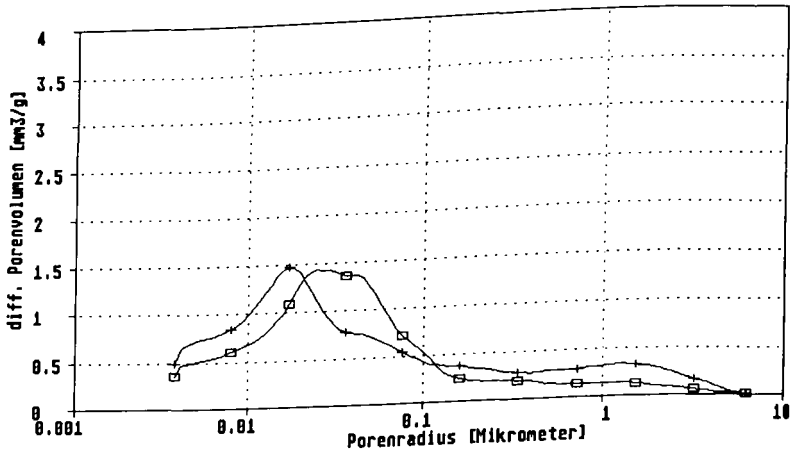


(a) Kunststoffbindemittelanteil: 10 Vol.-% □ Lagerung 1 + Lagerung 2



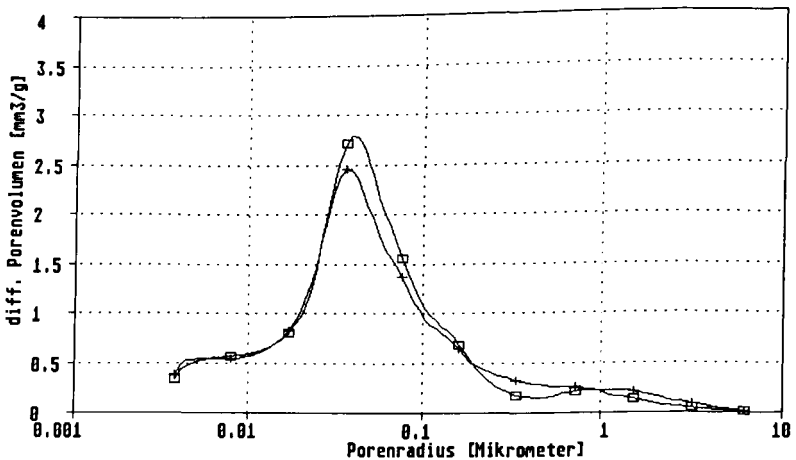
(b) Kunststoffbindemittelanteil: 15 Vol.-% □ Lagerung 1 + Lagerung 2

**Bild 36:** Gegenüberstellung der Porenverteilung einer unbeanspruchten (Lagerung 1) und einer Frost-Tausalzbeanspruchten (Lagerung 2) styrolbutadien-modifizierten (D3) Betonprobe.  $w/z = 0,4$



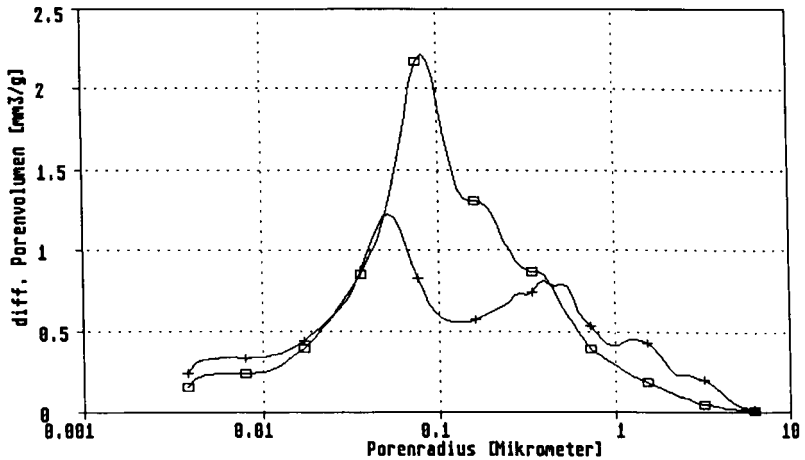
Kunststoffbindemittelanteil: 10 Vol.-% □ Lagerung 1 + Lagerung 2

**Bild 37:** Gegenüberstellung der Porenverteilung einer unbeanspruchten (Lagerung 1) und einer Frost-Tausalzbeanspruchten (Lagerung 2) styrolacrylat-modifizierten (D4) Betonprobe.  $w/z = 0,4$



Kunststoffbindemittelanteil: 10 Vol.-% □ Lagerung 1 + Lagerung 2

**Bild 38:** Gegenüberstellung der Porenverteilung einer unbeanspruchten (Lagerung 1) und einer Frost-Tausalzbeanspruchten (Lagerung 2) styrolacrylat-modifizierten (D5) Betonprobe.  $w/z = 0,4$



Kunststoffbindemittelanteil: 0 Vol.-%    □ Lagerung 1    + Lagerung 2

**Bild 39:** Gegenüberstellung der Porenverteilung einer unbeanspruchten (Lagerung 1) und einer Frost-Tausalzbeanspruchten (Lagerung 2) kunststofffreien Betonprobe.  $w/z = 0,4$

Die aus den Ergebnissen der Porositätsuntersuchungen abgeleitete Schädigung des Betongefüges konnte durch vergleichende rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen an den Frost-Tausalz- und nicht beanspruchten PCC bestätigt werden. Die in den Bildern 40 und 41 dargestellten Gefügaufnahmen geben am Beispiel des styrol-butadienmodifizierten (D3) und acrylatmodifizierten (D2) Betons exemplarisch die Gefügestruktur der gegenüber der kunststofffreien Referenz „grobporigen“ und damit ausweislich der ermittelten Porenverteilungen frostwiderstandsfähigen (D3; Bild 40) als auch „feinporigen“ und damit frostgeschädigten PCC (D2; Bild 41) wieder.

Der Vergleich der am D3-modifizierten Beton nach Lagerung 1 und 2 erstellten Gefügaufnahmen läßt unabhängig vom Polymergehalt keine durch die Frost-Tausalzbeanspruchung verursachten Unterschiede in der Gefügebeschaffenheit und der durch selektives Heraus-

ätzen des Zementsteins freigelegten Polymermatrix erkennen (Bild 40). Es liegt eine ungeschädigte, geschlossenzellige, zwischen den Zuschlagkörnern aufgespannte Kunststoffphase vor, die für einen guten Frost-Tausalz widerstand spricht. Den gleichen Eindruck vermitteln auch die hier nicht gesondert dargestellten Gefügebildungen des D1-modifizierten Betons bei einem Kunststoffbindemittelanteil von 10 Vol.-%.

Die Aufnahmen des acrylatmodifizierten Betons D2 dokumentieren dagegen die infolge des Frost-Tausalzangriffs im Beton vermuteten Gefügeveränderungen (Bild 41), die in nicht so ausgeprägter Form auch bei den Frost-Tausalzbeanspruchten D4- und D5-modifizierten Betonen sowie beim mit 15 Vol.-% D1-modifizierten Beton erkennbar sind.

Die festgestellten Schäden äußern sich ausweislich der Gefügebilder 41 b und c insbesondere bei höherem Polymergehalt durch im Grenzschichtbereich zwischen Polymer und Zuschlag entstehende Haftrisse, andeutungsweise aber auch durch Risse in der Matrix, die eine Schädigung des Polymergefüges darstellen und deren Entstehung bekanntermaßen auf Spannungszustände in der Bindemittelmatrix zurückzuführen ist. Dies wird durch die in den Bildern 42 und 43 dargestellten Detailaufnahmen der Polymermatrix verdeutlicht. Die in der Acrylatmatrix bei hohem Polymergehalt sichtbar gerissenen Polymerstege bestätigen die Expansion des Betongefüges, bei der es offensichtlich innerhalb der Bindemittelmatrix zur Überschreitung der polymeren Verformbarkeit gekommen ist.

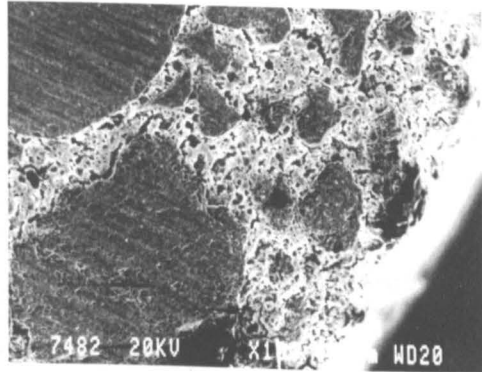


**Bild 40:**

Gefüge einer geätzten unbeanspruchten (Lagerung 1) und einer Frost-Tausalzbeanspruchten (Lagerung 2) „grobporigen“ styrolbutadienmodifizierten Betonprobe (D3).

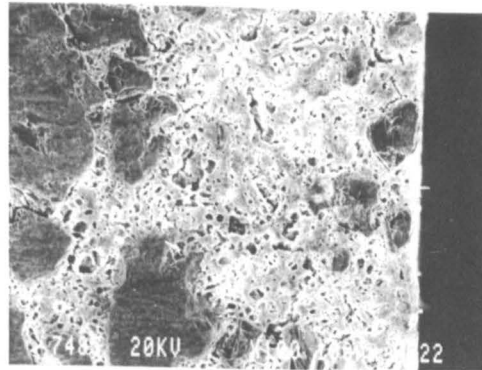
- a) Kunststoffbinde-  
mittelanteil: 10 Vol.-%

Lagerung 1



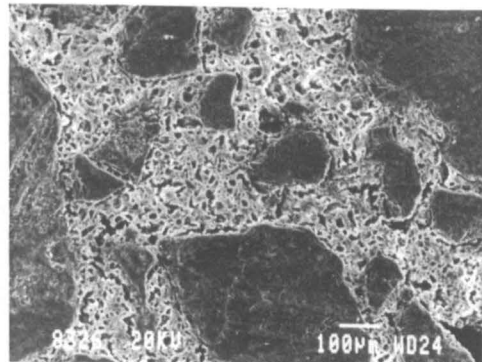
- b) Kunststoffbinde-  
mittelanteil: 10 Vol.-%

Lagerung 2



- c) Kunststoffbinde-  
mittelanteil: 15 Vol.-%

Lagerung 2

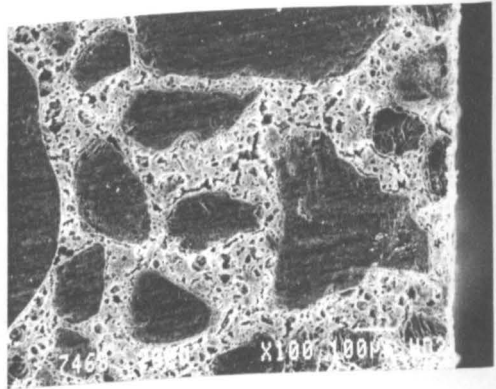


**Bild 41:**

Gefüge einer geätzten  
unbeanspruchten (Lagerung 1) und  
einer Frost-Tausalzbeanspruchten  
(Lagerung 2) „feinporigen“  
acrylatmodifizierten Betonprobe  
(D2).

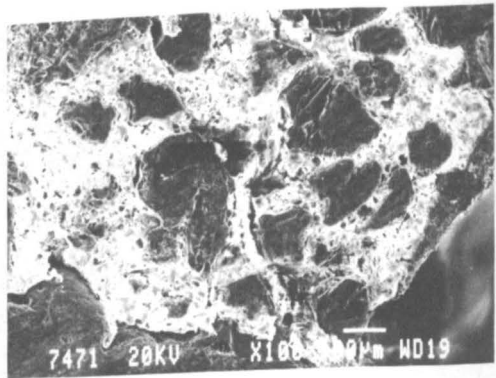
- a) Kunststoffbinde-  
mittelanteil: 10 Vol.-%

Lagerung 1



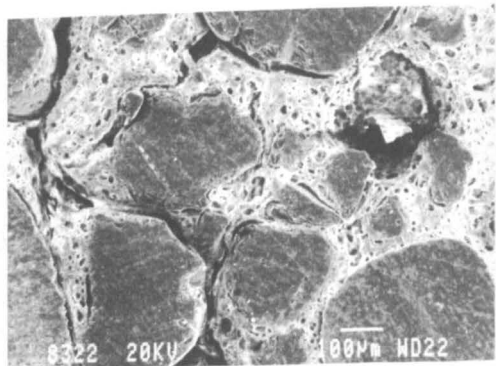
- b) Kunststoffbinde-  
mittelanteil: 10 Vol.-%

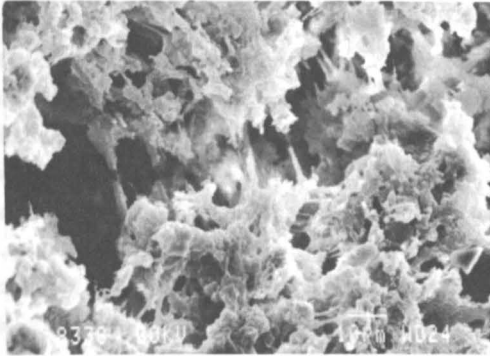
Lagerung 2



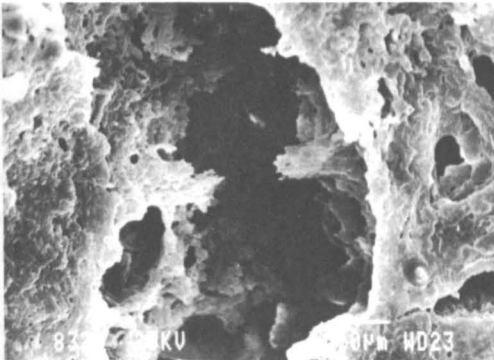
- c) Kunststoffbinde-  
mittelanteil: 15 Vol.-%

Lagerung 2





**Bild 42:** Gerissene Polymerstege in der Polymermatrix der frostbeanspruchten acrylatmodifizierten Betonprobe D2.  
Kunststoffbindemittelanteil: 15 Vol.-%; Lagerung 2



**Bild 43:** Wie Bild 42, jedoch andere Stelle

## 4.5 Diskussion

Die durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen belegen, daß es bei den Instandsetzungenbetonen unabhängig von der eingesetzten Dispersion bei einer 10 Vol.-%igen Polymerzugabe zur Verfilmung des Kunststoffs und zur Ausbildung eines zusammenhängenden Polymergerüsts kommt, das den Zementstein in Form räumlich verzweigter, stegartiger Brücken durchzieht. Dies war für die Dispersionen mit unterhalb der Raumtemperatur liegenden Mindestfilmbildetemperatur bei der Erhärtung unter Normalbedingungen zu erwarten. Allerdings können auch Polymerdispersionen mit oberhalb der Raumtemperatur liegender Mindestfilmbildetemperatur verfilmen, sofern die durch die Hydratationswärmeentwicklung bewirkte vorübergehende Temperaturerhöhung zum Erweichen und Verschmelzen der thermoplastischen Kunststoffteilchen ausreicht.

Ein hoher Polymergehalt führt aufgrund des größeren Anteils am Bindemittelleimvolumen erwartungsgemäß zu einer insgesamt etwas engmaschigeren Erscheinungsform der Polymermatrix. Augenfällige Unterschiede, die eine Charakterisierung der durch die verschiedenen Basismaterialien hervorgerufenen Polymerfilmstruktur zulassen, sind unabhängig vom Polymeranteil nicht feststellbar.

Im Gegensatz dazu weisen die quecksilberdruckporosimetrisch ermittelten Porenvolumenverteilungen in Abhängigkeit von der Polymerart und -menge zum Teil signifikante Unterschiede auf. Bei einem Polymeranteil von 10 Vol.-% kommt es gegenüber der Radienverteilung eines als Referenz dienenden kunststofffreien Betons im Porenbereich  $> 0,1 \mu\text{m}$  sowohl zur Ausbildung „grobporiger“ (D1 und D3) als auch „feinporiger“ (D2, D4 und D5) Porensysteme. Mit steigendem Polymergehalt ist im allgemeinen eine Herabsetzung der Gesamtporosität und eine Veränderung der Porenverteilung hin zu kleineren Porenradien verbunden.

Ursächlich für die Ausbildung der verschiedenen Gefügestrukturen ist ausweislich der Untersuchungen zur Hydratationswärmeentwicklung und der Bestimmung der Luftporengehalte einerseits die unterschiedliche Einflußnahme der jeweiligen Dispersion, also der fluiden und dispersen Phase, auf den Hydratationsprozeß, wobei die Polymerart allem Anschein nach von geringerer Bedeutung ist. Dies begründet sich insbesondere damit, daß

die fluide Phase neben den Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden zur Stabilisierung sowie zur Erhöhung der Lagerfähigkeit und Verarbeitbarkeit noch weitere Zusätze wie beispielsweise Weichmacher oder Konservierungsmittel zur Erhöhung der Beständigkeit beinhalten kann, über deren chemische Eigenschaften und Auswirkungen auf die Klinkerreaktionen wenig bekannt ist. Aus den Kurven zur Hydratationswärmeentwicklung läßt sich als Erklärung aber dennoch ableiten, daß eine durch die Polymerzugabe bewirkte deutliche Hydratationsverzögerung zur Ausbildung einer feinporigeren Gefügestruktur führt, da den langfaserigen Calciumsilikathydraten während des Erstarrens die Möglichkeit gegeben wird, dichter und fester zusammenzuwachsen.

Andererseits wird die Porenverteilungskurve durch infolge der Dispersionszugabe eingebrachte Luftporen beeinflusst, die insbesondere mit den festgestellten Teilporositäten im Radienbereich von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$  und  $> 1,0 \mu\text{m}$  korrelieren. Obwohl die Luftporen üblicherweise in größeren Radienbereichen zwischen 1 und 1000  $\mu\text{m}$  zu beobachten sind, ist es vorstellbar, daß die festgestellte Korrelation mit den Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$  auf den sogenannten „Flaschenhals-Effekt“ zurückzuführen ist. Dieser tritt bei der Quecksilberdruckporosimetrie auf, wenn - wie im Fall von Luftporen mit kugelähnlicher Gestalt - im Gefüge Poren vorhanden sind, die nur über Hohlräume mit geringem Durchmesser vom Quecksilber erreicht werden. Als Folge kann sich das Volumen der eingetragenen Luftporen im Bereich kleinerer Radien bemerkbar machen. Grübl [57] beobachtete einen solchen Effekt in der Verteilungskurve von mit künstlichen Luftporenbildnern hergestellten Betonen, bei denen die eingebrachten Poren mit einem mittleren Radius von 76  $\mu\text{m}$  zum Anstieg des Porenvolumens mit Ausbildung eines Maximums bei 0,25  $\mu\text{m}$ , also ebenfalls im Radienbereich von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$ , führten. Somit liegt die Annahme nahe, daß die Polymeradditive D1 und D3 wie konventionelle Luftporenbildner wirken, die in der Praxis zur Erhöhung des Frostwiderstands eingesetzt werden.

Bestätigt wird diese Annahme durch die Resultate aus den Untersuchungen zum Frost-Tausalz-widerstand, der demnach beim PCC maßgeblich durch die Porenradienverteilung im Bereich  $> 0,1 \mu\text{m}$  beeinflusst wird. Tendenziell sinkt der Widerstand mit abnehmendem Porenvolumen in diesem Bereich, was hier augenscheinlich auch mit steigendem Polymergehalt geschieht. Offensichtlich steht dem gefrierenden Wasser bei den feinporigen PCC-Systemen kein ausreichender Verdrängungsraum für das noch nicht gefrorene Wasser zur Verfügung. Die Folge hiervon ist der Aufbau eines Drucks, der zur Expansion der

Bindemittelmatrix mit den festgestellten Porenradienveränderungen und den damit einhergehenden Gefügeschäden führen kann.

Die Ergebnisse bestätigen somit die Feststellungen von Schießl [30], Nägele [8] sowie Ohama und Shiroshida [32], nach denen durch Zugabe der dort verwendeten thermoplastischen Polymeradditive der Frostwiderstand aufgrund zunehmenden Luftporengehalts und vergrößerter Porenradien generell verbessert wird. Allerdings wird in Abhängigkeit vom Polymeranteil offenbar ein Optimum durchlaufen, was die bei hohen Kunststoffgehalten auftretende relative Verschlechterung belegt. Nicht bestätigt werden hingegen Erkenntnisse von Su [31] und Øye [33], die mit zunehmendem Gehalt der von ihnen eingesetzten Polymeren eine Verbesserung des Frostwiderstandes feststellten und als Ursache die geringere Wasseraufnahmefähigkeit der PCC anführen.

Werden an dieser Stelle die von Sasse und Rößler [54] an der gleichen Serie ermittelten Abwitterungsraten in die Diskussion mit einbezogen, so läßt der Vergleich der in Tabelle 13 zusammengestellten Ergebnisse erkennen, daß die ermittelten Abwitterungsraten mit den qualitativ bewerteten Resultaten der Strukturuntersuchungen nur zum Teil korrelieren.

Übereinstimmung der Ergebnisse zeigt sich z.B. sowohl beim D1-modifizierten Beton hinsichtlich des mit zunehmendem Polymergehalt abnehmenden Frost-Tausalzwidehrstands wie auch bei den mit 10 Vol.-% modifizierten Betonen D2, D4 und D5 durch ein gegenüber dem Beton D1 tendentiell schlechteres Frostverhalten. Widersprüchlich sind dagegen die hohe Abwitterungsrate des aufgrund der Ergebnisse aus den Strukturuntersuchungen als Frost-Tausalzwidehrstandsfähig eingestuften D3-modifizierten und die mit zunehmendem Polymergehalt abnehmende Abwitterungsmenge und damit das verbesserte Frostverhalten des D2-modifizierten Betons. Für den letztgenannten PCC weisen Sasse und Rößler allerdings darauf hin, daß die beanspruchten Probekörper eine Ausdehnung in axialer Richtung erfahren, die trotz der geringen Abwitterung auf Gefügeveränderungen schließen lassen. Folglich herrscht auch in diesem Punkt eine Korrelation der Ergebnisse betreffs der für den Beton D2 aufgrund der Strukturuntersuchungen besonders bei einem Kunststoffbindemittelanteil von 15 Vol.-% festgestellten erheblichen Gefügezerstörungen.

Die dennoch geringe Abwitterungsrate dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Zementsteinmatrix im wesentlichen durch die weitgehend intaktgebliebene polymere Comatrix zusammengehalten und folglich eine verminderte Abwitterung der Zementteilchen nur vorgetäuscht wird.

Polymer-additiv	Ergebnisse der Strukturuntersuchungen bezüglich des Frost-Tausalzwidestandes bei einem Kunststoffbindemittelanteil von		Ergebnisse der Abwitterungsversuche Abwitterungsmenge [g/m <sup>2</sup> ] bei einem Kunststoffbindemittelanteil von	
	10 Vol.-%	15 Vol.-%	10 Vol.-%	15 Vol.-%
D1	gut	schlecht	450	650
D2	schlecht	sehr schlecht	990	610 <sup>1)</sup>
D3	gut	gut	1270	1770
D4	schlecht	2)	810	2)
D5	schlecht	2)	1590	2)

<sup>1)</sup> Probekörper haben sich während der Frost-Tausalzbeanspruchung axial ausgedehnt

<sup>2)</sup> nicht untersucht

**Tabelle 13:** Gegenüberstellung der an den Frost-Tausalzbeanspruchten Proben gewonnenen qualitativen Ergebnisse aus den Strukturuntersuchungen und den von Rößler und Sasse [54] durchgeführten Abwitterungsversuchen

Aufgrund der Ergebnisse stellt sich die Frage, ob die Abwitterung als Kriterium zur Beurteilung des Frost-Tausalzwidestandes von PCC überhaupt geeignet ist. Dies gilt umso mehr, als bei den meisten PCC Gefügezerstörungen vermutlich nicht in dem Umfang auftreten, wie für die Dispersion D2 festgestellt wurde. Somit besteht die Gefahr, daß mit dem Beurteilungskriterium der Abwitterungsmenge frostbedingte Gefügeschädigungen durch den Zusammenhalt der weitgehend intaktgebliebenen polymeren Comatrix übersehen werden, was eine falsche Beurteilung des Frost-Tausalzwidestandes zur Folge hätte.

## 5 UNTERSUCHUNGEN ZUR GEFÜGESTABILITÄT VON PCC

Während in den vorherigen Abschnitten der Frage nachgegangen wurde, wie sich Polymerdispersionen auf den Frost-Tausalz widerstand von Instandsetzungsbetonen auswirken, soll im folgenden untersucht werden, welchen Einfluß Dispersionen bzw. reemulgierbare Pulver mit hoher Mindestfilmbildetemperatur auf die Gefügestabilität von PCC-Konstruktionsbetonen ausüben. Dazu bat es sich an, die bereits im Rahmen der Frost-Tausalzbeanspruchten Instandsetzungsbetone verwendete Dispersion D5 auch zur Modifizierung des Konstruktionsbetons einzusetzen.

Untersuchungen von Großkurth und Konietzko [2, 3, 21] haben gezeigt, daß sich Konstruktionsbeton durch die Zugabe von thermoplastischen Dispersionszusätzen elastifizieren läßt, sofern das Polymer in Form einer zusammenhängenden, den Zementstein durchziehenden Matrix vorliegt. Die Untersuchungen wurden unter Verwendung von Polymeradditiven niedriger Filmbildetemperatur durchgeführt, die bei Raumtemperatur im erweichten Zustand vorlagen. Die erwünschte verminderte Sprödigkeit wurde allerdings mit einem nennenswerten Festigkeitsabfall erkauft. Liegt dagegen das Polymer unter Nutzungsbedingungen im Glaszustand vor, so kann der vorstehend genannte Negativeffekt vermieden werden, was die genannten Autoren durch Prüfungen bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes nachwiesen.

Die Nutzung der durch den Glaszustand bewirkten mikrostrukturellen Gefügestabilisierung bei üblichen Gebrauchstemperaturen setzt somit den Einsatz von Polymeradditiven hoher Glasübergangstemperatur voraus. Mit Blick auf in der Betonfertigteilindustrie eingeführte Produktionstechniken sollte überprüft werden, ob eine nur vorübergehende Temperaturerhöhung, wie sie in der Praxis mit der Wärmebehandlung zum Zwecke der Erhärtungsbeschleunigung gegeben ist, hinreicht, um die erforderliche Verfilmung herbeizuführen.

Darüber hinaus war generell der Frage nachzugehen, welchen Einfluß eine Wärmebehandlung auf das Tragverhalten von PCC hat. Hierzu wurden an entsprechend konzeptionierten PCC zentrische Zug- und Druckversuche durchgeführt. Zudem sollten ergänzende Struk-



turuntersuchungen Auskunft darüber geben, ob es infolge der durchgeführten Wärmebehandlung und/oder der Hydrationswärmeentwicklung zu einer zusammenhängenden Polymermatrix kommt.

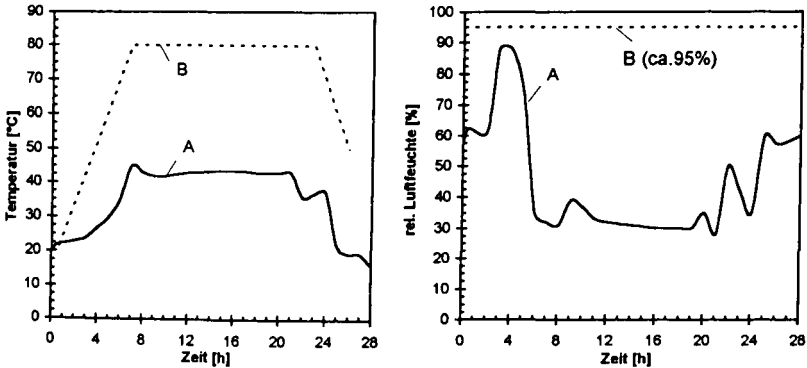
Neben wärme- und nicht wärmebehandeltem PCC wurde zu Vergleichszwecken auch herkömmlicher Normalbeton untersucht. Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte gemäß den unter Abschnitt 3.2 aufgeführten Mischungsrezepturen, die für den Fall der Modifizierung unter Verwendung der Polymerdispersion D5 auf Basis von Styrolacrylat (Mindestfilmbildetemperatur ca. 32°C) und dem redispergierbaren Pulver P1 auf Acrylatbasis (Mindestfilmbildetemperatur ca. 60 bis 70°C) hergestellt wurden.

## 5.1 Wärmebehandlung

Dank der Unterstützung eines Fertigteilherstellers für Betonschwellen bestand die Möglichkeit, in dessen Fertigungsanlagen eine praxisbewährte Frischbetonwärmebehandlung durchzuführen. Im genannten Produktionsbetrieb erhärten Betonfertigteile unter den in Bild 44 (Kurve A) dargestellten, mit einem Thermohygrographen aufgezeichneten Temperatur- und Feuchteverhältnissen, indem sie auf Palettenwagen durch einen ca. 100 m langen Tunnelofen befördert werden. Nach langsamem, rund siebenstündigem Temperaturanstieg werden über einen Zeitraum von ca. 15 Stunden Temperaturen zwischen 42 und 45°C erreicht, womit lediglich die Mindestfilmbildetemperatur des Styrolacrylats D5 überschritten wird. Die Mindestfilmbildetemperatur des Acrylatpulvers P1 liegt deutlich über diesem Temperaturniveau, so daß eine Wärmebehandlung im Fertigteilwerk in diesem Fall von vornherein keinen Erfolg versprach und somit entbehrlich war.

Um dennoch das Acrylat P1 in die Untersuchungen mit einzubeziehen, wurde die Wärmebehandlung in einem Klimaschrank unter Berücksichtigung der Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton zur Wärmebehandlung von Beton [61] und den dort angegebenen Grenzwerten für das Erwärmen des in die Schalung eingebrachten Betons durchgeführt. Entsprechend Kurve B in Bild 44 wurde die Temperatur im Wärmeschrank nach einer 1-stündigen Vorlagerungsdauer bei Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 10 K/h auf eine maximale Temperatur von 80°C erhöht, so daß nunmehr die thermischen Voraus-

setzungen für den Filmbildeprozeß des Acrylatpulvers gegeben waren. Während der gesamten Verweildauer von 15 h bei Maximaltemperatur lagerten die Proben eingepackt in Folie und einer relativen Feuchte von ca. 95 %. Die Frischbetonwärmebehandlung erfolgte unmittelbar im Anschluß an die Betonage.



**Bild 44:** Temperatur- und Feuchteverlauf während der Frischbetonwärmebehandlung

- Kurve A: im Fertigteilwerk am styrolacrylatmodifizierten (D5) und herkömmlichen Beton
- Kurve B: im Klimaschrank am acrylatmodifizierten (P1) und herkömmlichen Beton

Um das Austrocknen der freien Betonoberfläche der im Fertigteilwerk behandelten Proben zu verhindern, kam ein dort mit Erfolg eingesetztes flüssiges Nachbehandlungsmittel zum Einsatz, das nach dem Verdichten und Abziehen des Betons aufgesprüht wird und laut Prüfbericht bei einer relativen Feuchte von 30% eine Sperrwirkung von 86% aufweist [62].

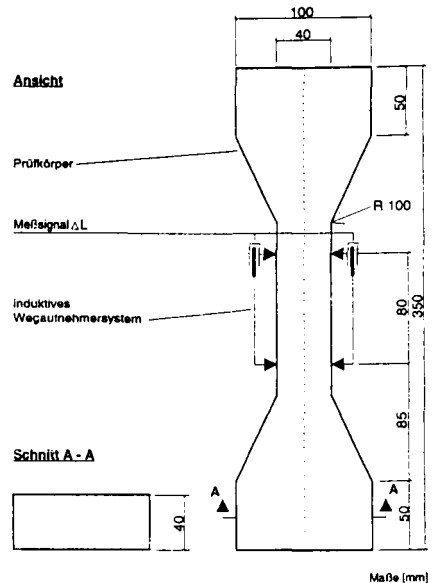
Neben der Wärmebehandlung des Frischbetons wurde im Rahmen einer weiteren Versuchsserie eine Wärmebehandlung am bereits erhärteten Beton im „jungen Alter“ durchgeführt. Damit sollte der Frage nachgegangen werden, ob durch eine nachträgliche Wärmezufuhr der Filmbildeprozeß im bereits erhärteten Beton aktiviert werden kann. Die Festbetonwärmebehandlung erfolgte im Betonalter von 2, 7 und 14 d, indem die untersuchten Probe-

körper in einem Wärmeschrank über einen Zeitraum von 24 bzw. 48 h bei Temperaturen oberhalb der Mindestfilmbildetemperatur der zugesetzten Polymeradditive verweilen. Die styrolacrylatmodifizierten Prüfkörper wurden bei Temperaturen von 40°C und - um den Einfluß einer höheren Wärmebehandlungstemperatur auf die Werkstoffeigenschaften zu ermitteln - bei 60°C wärmebeaufschlagt, während sich die Festbetonwärmebehandlung bei dem P1 modifizierten Beton auf eine Temperatur von 80°C beschränkte.

In Anschluß an das nach 24 Stunden vorgenommene Entschalen lagerten die frischbeton-wärmebehandelten und die später festbetonwärmebehandelten Prüfkörper gemäß DIN 1048 Teil 5 [63] bis zum siebten Tag in Wasser und anschließend bis zur Prüfung im Normklima DIN 50014-23/50-2 [36]. Für die Festbetonwärmebehandlung wurden die Prüfkörper der gerade anstehenden Konditionierungsphase für die Dauer der Wärmebe-handlung entzogen.

## 5.2 Zug- und Druckversuche

Zur Ermittlung der Zugfestigkeit wurde im Hinblick auf eine über den Bruchquerschnitt konstante Spannungsverteilung für die zentrischen Zugversuche der in Bild 46 skizzierte, von Konietzko [21] eigens für Betonzugversuche entwickelte und bereits bewährte Zugprobekörper eingesetzt. Da die im Querschnitt rechteckige Schulterprobenform in ihrem verjüngten Bereich quadratische Abmessungen mit einer Kantenlänge von 40 mm besitzt, eignet sich diese Probenform bei einem angestrebten Verhältnis von Probekörperdurchmesser zu Korndurchmesser  $\geq 5$  für Betone mit einem Größtkorn bis 8 mm.



**Bild 46:** Schematische Darstellung des Zugprobekörpers mit Wegmeßsystem

Die Durchführung der Zugprüfungen erfolgte mit Hilfe einer spindelbetriebenen Universalprüfmaschine. Um Verformungen aus der Belastungseinheit und des Spannzeugs auszuschließen, kam für die Verformungsmessung ein direkt am Zugprobekörper adaptiertes Wegmeßsystem mit zwei gegenüberliegend angeordneten induktiven Wegaufnehmern zum Einsatz. Über die parallel geschalteten Wegaufnehmer werden die Meßsignale der Aufnehmer elektrisch gemittelt, wodurch in guter Näherung die Verformung in der Probenachse gemessen wird.

Die mit Hilfe des Wegmeßsystems aufgenommene Probenverlängerung wurde gleichzeitig zur Regelung des Belastungsvorganges herangezogen, so daß eine zeitlich lineare Verformungszunahme mit definierten Beanspruchungsverhältnissen geschaffen wurde. Die Anfangsdehngeschwindigkeit betrug  $4 \times 10^{-3} \% \text{ min}^{-1}$ , was ausgehend von einer Ausgangsmeßlänge von 80 mm einer Prüfgeschwindigkeit von 0,0032 mm/min entspricht.

Zur Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit des Betons sind zylindrische Prüfkörper mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Höhe von 160 mm mit einem Größtkorn von 16 mm (Mischungsansätze siehe Abschnitt 3.2) verwendet worden. Die Druckprüfung erfolgte in einer hydraulischen Druckprüfmaschine mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 2,5 mm/min.

Die bei den zentrischen Zug- wie auch bei den Druckversuchen gewählte weggeregelte Versuchsdurchführung bietet gegenüber den sonst üblichen kraftgeregelten Belastungsvorgängen, die nur das Last-Verformungsverhalten eines Werkstoffs bis zu seiner Festigkeit beschreiben [46], den Vorteil, daß ein eventuell vorhandenes Nachtraglastverhalten nach Überschreiten des Spannungsgrößtwertes mit erfaßt werden kann.

Für die Prüfungen bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur wurden die Prüfmaschinen mit einer elektrisch beheizten Temperierkammer ausgerüstet. Die Anpassung der Prüfkörper an das Prüfklima erfolgte durch eine mindestens zweistündige Probenkonditionierung.

Die Prüfergebnisse der im Betonalter von 28 d durchgeführten Zug- und Druckversuche geben die Bilder 47 bis 51 für die frischbetonwärme- und die Bilder 52 bis 55 für die festbetonwärmebehandelten Prüfkörper wieder. Hinsichtlich einer besseren Vergleichbarkeit wurden die ermittelten Zug- und Druckkennwerte in normierter Form bezogen auf die bei einer Prüftemperatur von 23°C ermittelten Bruchkenngrößen des als Referenz dienenden, nicht wärmebehandelten Normalbetons dargestellt. Nachstehende Bezugsgrößen liegen den normierten Darstellungen zugrunde:

28 d Zugkennwerte des nicht wärmebehandelten Normalbetons:

$$\begin{aligned}\text{Zugfestigkeit} &= 3,00 \text{ N/mm}^2 \\ \text{Zugdehnung} &= 0,14 \text{ ‰}\end{aligned}$$

28 d Druckkennwerte des nicht wärmebehandelten Normalbetons:

$$\begin{aligned}\text{Druckfestigkeit} &= 45,3 \text{ N/mm}^2 \\ \text{Stauchung} &= 2,40 \text{ ‰}\end{aligned}$$

Ausweislich der in Bild 47 in Abhängigkeit von der Prüftemperatur wiedergegebenen Kennwerte ist es infolge der mit Temperaturen von bis zu ca. 45°C durchgeführten Frischbetonwärmebehandlung bei einer unterhalb des polymeren Glasübergangs liegenden Prüftemperatur von 23°C beim kunststofffreien Normalbeton zu einer Abnahme der Zugfestigkeit und der Dehnung gekommen, während der mit einem k/z-Wert von 0,10 hergestellte styrolacrylatmodifizierte Beton D5 deutlich höhere Zugkennwerte aufweist.

Der direkte Vergleich von wärme- und nicht wärmebehandeltem PCC belegt, daß die Wärmebehandlung offensichtlich zu einer physikalischen Verfilzung der Polymerpartikel und damit zur Ausbildung einer das Gefüge stabilisierenden Kunststoffmatrix geführt hat, aus der ein erheblicher Anstieg der Festigkeit von rund 30 % und der Verformbarkeit bis knapp 40 % resultiert. Gegenüber dem unbehandelten Normalbeton weist der wärmebehandelte PCC sogar eine um 40 % höhere Zugfestigkeit bei gleichzeitiger Zunahme der Dehnfähigkeit um knapp 60 % auf. Im Hinblick auf die polymerbedingte Eigenschaftsverbesserung von wärmebehandelten Betonfertigteilen liegen die erzielbaren Kennwert-

zunahmen beim wärmebehandelten PCC verglichen mit dem gleichbehandelten Normalbeton nahe 100 % (Zugfestigkeit) bzw. knapp 80 % (Dehnung).

Unter dem Einfluß erhöhter Prüftemperaturen verringern sich sowohl beim wärme- als auch nicht wärmebehandelten Normalbeton und PCC die Zugkennwerte gleichermaßen, so daß auch bei einer Prüftemperatur von 40°C, also oberhalb der Glastemperatur, prozentual nahezu gleiche Kennwertunterschiede feststellbar sind. Nicht deutlich wird somit der Einfluß des mit zunehmender Temperatur erweichenden Styrolacrylats, welches ausweislich der unter Abschnitt 3 in Bild 10 wiedergegebenen, am freien Film ermittelten thermomechanischen Kennwerte bei einer Temperatur von 30°C zwar mit 7 N/mm<sup>2</sup> noch über der Betonzugfestigkeit liegt, bei der oberhalb des Glasbereichs liegenden Prüftemperatur von 40°C aufgrund des plastischen Zustands dagegen nur noch eine Zugfestigkeit von 2 N/mm<sup>2</sup> erreicht.

Ein k/z-Wert von 0,15 führt bei dem D5-modifizierten Beton zu tendentiell gleichen Eigenschaftsverbesserungen (Bild 48). Gegenüber den Kennwerten in Bild 47 bewirkt der erhöhte Kunststoffanteil bei Prüftemperaturen von 23 und 30°C bei den PCC einen weiteren leichten Festigkeitszuwachs, während die Dehnungen unabhängig von der Prüftemperatur etwas geringer ausfallen.

Nach den in den Bildern 49 und 50 dargestellten Ergebnissen aus den Druckversuchen ist die durch die Wärmebehandlung des PCC erzielte Zugfestigkeits- und Dehnungszunahme allerdings mit einer Herabsetzung der Betondruckfestigkeit bei nahezu gleicher bis leicht erhöhter Betonverformbarkeit verbunden.

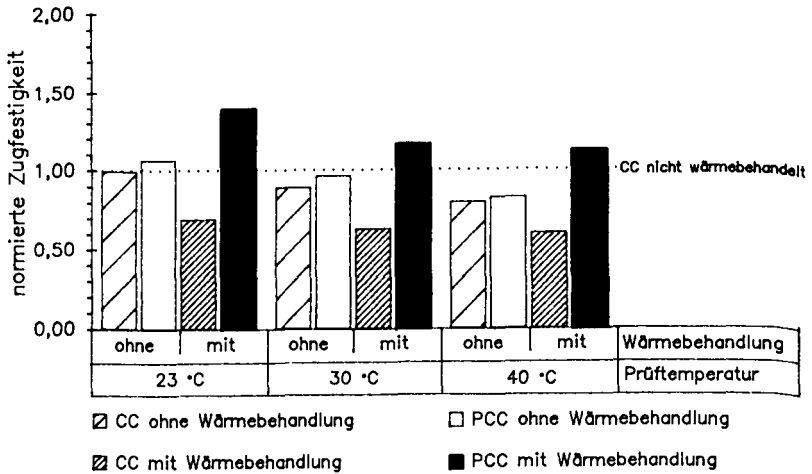
Für die unterhalb des polymeren Glasbereichs befindliche Prüftemperatur von 23°C zeigen die Druckkennwerte des mit einem k/z-Wert von 0,10 styrolacrylatmodifizierten Betons, daß die Druckfestigkeit sich gegenüber dem Normalbeton durch die Polymerzugabe um knapp 20 % bei nahezu unveränderter Stauchung vermindert (Bild 49). Der Effekt wird durch die Frischbetonwärmebehandlung noch verstärkt, so daß eine weitere Herabsetzung

der Druckfestigkeit um rund 10 % unter leichter Zunahme der Betonverformung zu verzeichnen ist.

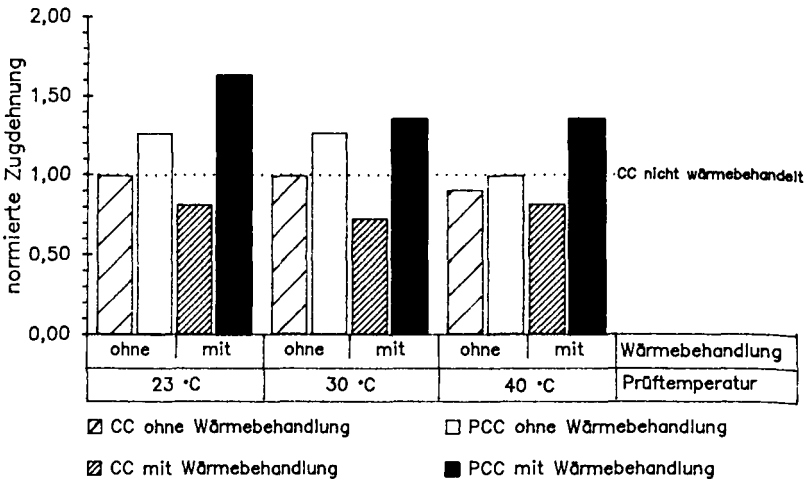
Ebenfalls durch die Wärmebehandlung vermindert werden die Kennwerte des Normalbetons, was allerdings zu erwarten war, da die Wärmebehandlung von Beton bekanntlich zu einer mehr oder weniger verringerten 28 d Festigkeit gegenüber normal erhärtetem Beton führt [64, 65]. Damit einhergehend nimmt das Stauchungsvermögen - wie hier festgestellt - erheblich ab. Die erhöhten Prüftemperaturen haben beim Normalbeton unter Würdigung der in Bild 49 enthaltenen Ergebnisse keinen signifikanten Einfluß auf das Druckfestigkeitsverhalten. Die sichtbaren Abweichungen liegen im Bereich der Streubreite.

Bei dem PCC werden dagegen mit zunehmender Prüftemperatur deutliche Veränderungen im Betontragverhalten durch einen Abfall der Festigkeit bei gleichzeitiger Zunahme der Verformbarkeit sichtbar (Bild 49), die offensichtlich auf die mit zunehmender Temperatur erweichende Polymermatrix zurückzuführen ist. So nimmt die Druckfestigkeit des wärmebehandelten PCC bei einer Temperatur von 40°C, also oberhalb der Glasatemperatur, gegenüber dem 23°C-Wert um knapp 20 % ab, während die Stauchung sich um rund 30 % erhöht.

Der k/z-Wert von 0,15 wirkt sich ausweislich der in Bild 50 dargestellten Kennwerte in tendenziell gleicher Weise auf die Druckfestigkeit und -dehnung aus wie zuvor für den k/z-Wert von 0,10 festgestellt, wobei das Festigkeitsniveau insbesondere bei Prüftemperaturen von 30 und 40°C durch den Kunststoffanteil von 15 M.-% bei gleichzeitig leicht erhöhten Stauchungswerten weiter abfällt.



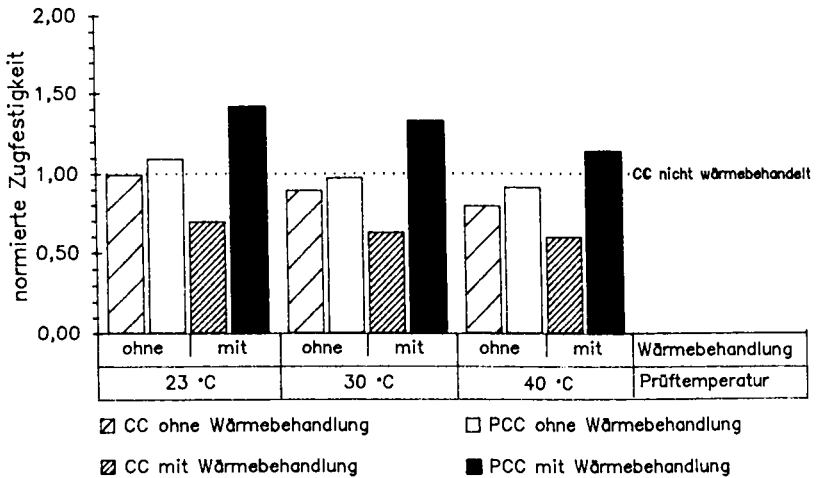
a) Zugfestigkeit



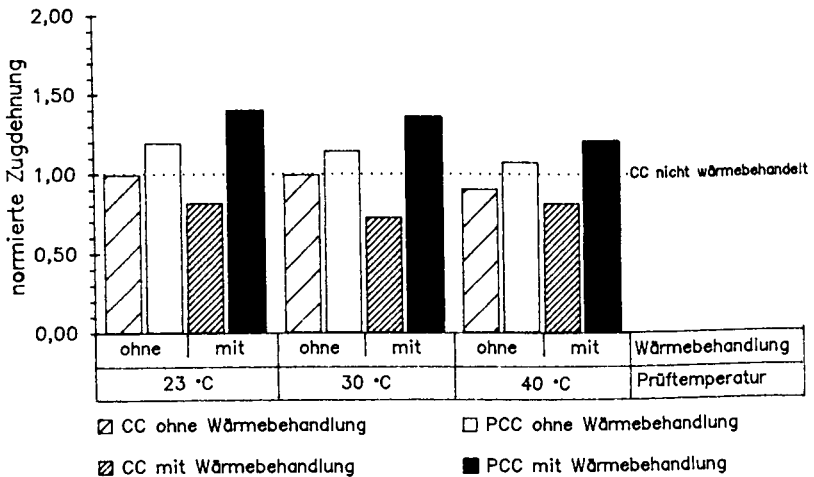
b) Dehnung bei Zugfestigkeit

**Bild 47:** Normierte 28 d Zugkennwerte von frischbetonwärme- und nicht wärmebehandeltem Normalbeton und styrolacrylatmodifiziertem Beton (D5) in Abhängigkeit von der Prüftemperatur.  $k/z = 0,10$



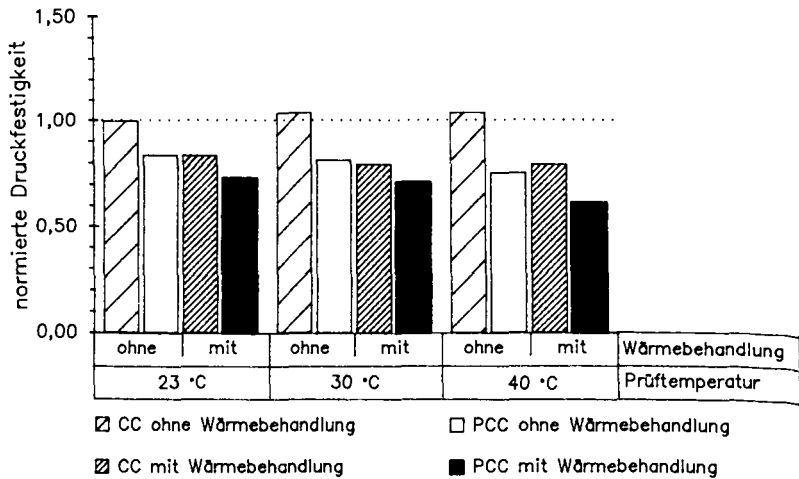


a) Zugfestigkeit

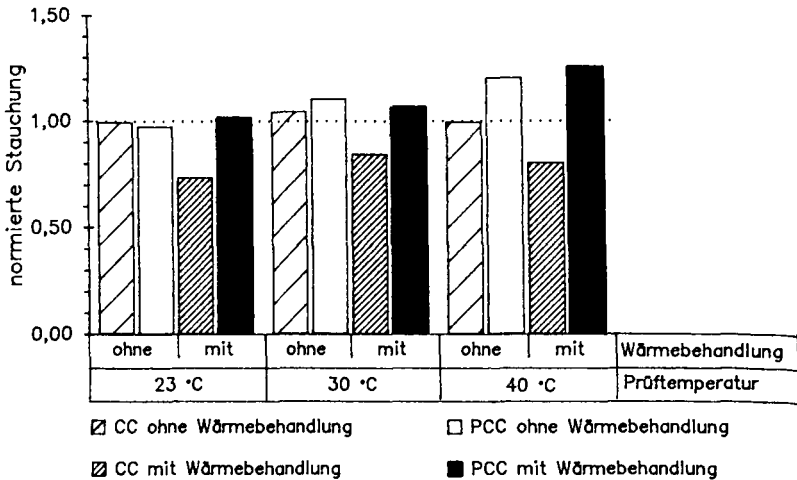


b) Dehnung bei Zugfestigkeit

**Bild 48:** Normierte 28 d Zugkennwerte von frischbetonwärme- und nicht wärme-behandeltem Normalbeton und styrolacrylatmodifiziertem Beton (D5) in Abhängigkeit von der Prüftemperatur.  $k/z = 0,15$

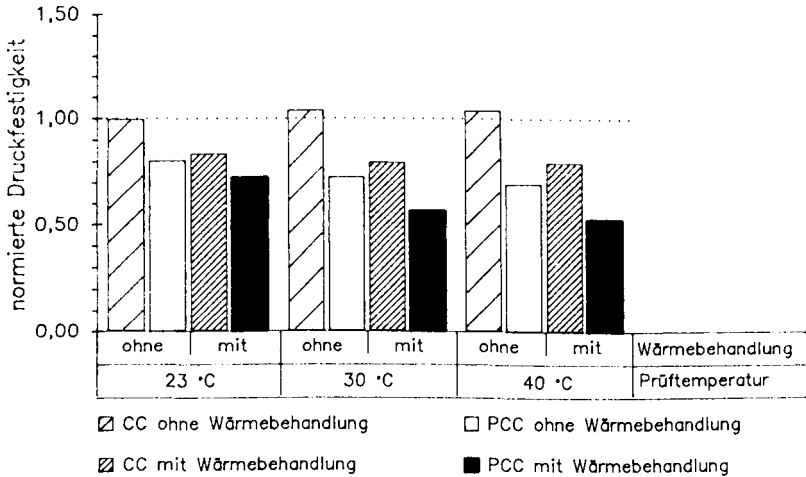


a) Druckfestigkeit

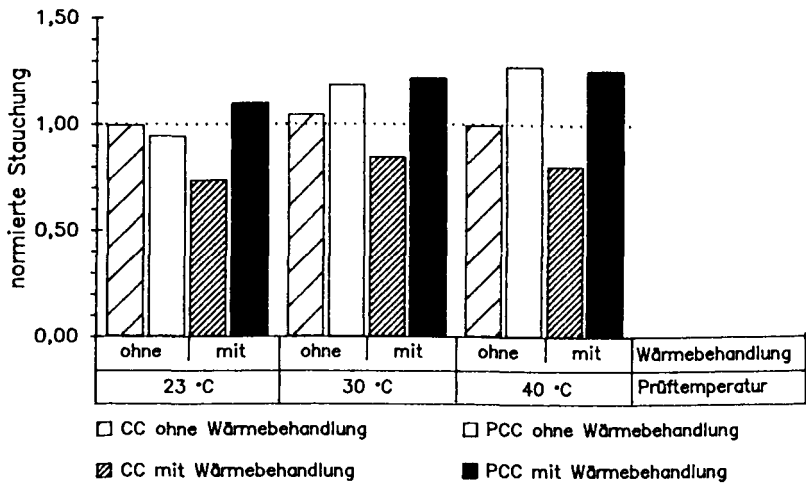


b) Stauchung bei Druckfestigkeit

**Bild 49:** Normierte 28 d Druckkennwerte von frischbetonwärme- und nicht wärmebehandeltem Normalbeton und styrolacrylatmodifiziertem Beton (D5) in Abhängigkeit von der Prüftemperatur.  $k/z = 0,10$



a) Druckfestigkeit



b) Stauchung bei Druckfestigkeit

**Bild 50:** Normierte 28 d Druckkennwerte von frischbetonwärme- und nicht wärmebehandeltem Normalbeton und styrolacrylatmodifiziertem Beton (D5) in Abhängigkeit von der Prüftemperatur.  $k/z = 0,15$

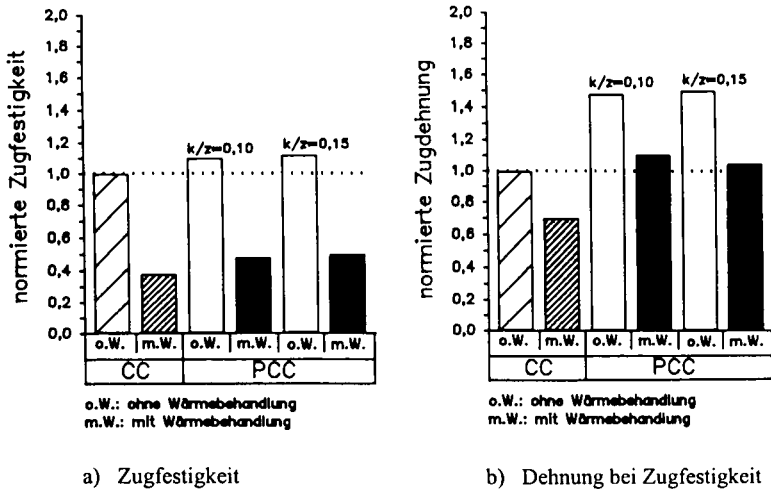
Die an den mit 80°C beaufschlagten acrylatmodifizierten (P1) und herkömmlich hergestellten Betonen ermittelten Zugkennwerte gibt Bild 51 wieder. Hier führt die zur Aktivierung des Filmbildprozesses durchgeführte Frischbetonwärmebehandlung sowohl beim behandelten PCC unabhängig vom Kunststoffanteil ( $k/z = 0,10$  und  $0,15$ ) als auch beim kunststofffreien Normalbeton zu drastischen Zugfestigkeitsverlusten von bis zu rund 60 %, die auf eine erhebliche Störung des Hydratationsablaufs hindeuten. Gleichzeitig nimmt die Verformbarkeit des wärmebehandelten Normalbetons um ca. 30 % ab, während der PCC mit knapp 10 % eine noch leicht erhöhte Bruchdehnung aufweist.

Ohne äußere Wärmezufuhr bewirkt die Acrylatmodifizierung dagegen eine leichte Zunahme der Festigkeit bei einer unerwartet starken Dehnungszunahme um etwa 50 %. Damit zeigt sich ein ähnliches Verhalten, wie es für den styrolacrylatmodifizierten Beton festgestellt wurde. Da eine Überschreitung der mit 60 bis 70°C hohen Mindestfilmbildetemperatur des eingesetzten Pulvers während der Zementerhärtung aufgrund der bereits erwähnten Temperaturmessungen sicher ausgeschlossen werden kann, ist vorstellbar, daß das Verhalten auf eine im Vergleich zum Normalbeton bedeutend höhere Anzahl von Mikrorissen zurückzuführen ist, die sich in einer Volumenzunahme äußern und als Dehnung gemessen werden.

Es ist ferner ersichtlich, daß die Frischbetonwärmebehandlung beim Normalbeton und PCC zu vergleichbaren Festigkeits- und Duktilitätsverlusten führt. Daraus kann abgeleitet werden, daß einerseits der Festigkeitsverlust im wesentlichen auf Schädigungen im Zementstein zurückzuführen ist und andererseits die ohne äußere Wärmezufuhr erzielte polymerbedingte Betonelastifizierung erhalten bleibt.

Aufgrund der festgestellten Schädigung durch die Frischbetonwärmebehandlung bei 80°C waren weitere Untersuchungen dieser Art entbehrlich. Der Einsatz des Acrylatpulvers beschränkte sich somit auf Untersuchungen zur Wärmebehandlung des Festbetons in unterschiedlich jungem Betonalter.

Zudem wurde der Einfluß der Festbetonwärmebehandlung auf die Gefügestabilisierung von PCC ausschließlich an den Betonen mit einem  $k/z$ -Wert von  $0,10$  untersucht, da der erhöhte Kunststoffzementwert von  $0,15$  sowohl beim frischbetonwärmebehandelten D5- als auch P1-modifizierten Beton zu keiner nennenswerten Kennwertverbesserung führte (Bilder 47 bis 51).



**Bild 51:** Normierte 28 d Zugkennwerte von frischbetonwärme- und nicht wärmebehandeltem Normalbeton und acrylatmodifiziertem Beton (P1). Prüftemperatur 23°C,  $k/z = 0,10$

Wie die Bildern 52 bis 55 veranschaulichen, führt eine Festbetonwärmebehandlung des PCC zur Stabilisierung des Betongefüges, was sich gegenüber dem nicht wärmebehandeltem PCC und dem Normalbeton sowohl bei den styrolacrylat- (D5) als auch acrylatmodifizierten (P1) Betonen durch erheblich verbesserte Zugkennwerte (Bilder 52 und 54) und eine leichte Zunahme der Druckfestigkeit bei gleichzeitig verbessertem Stauchungsvermögen (Bilder 53 und 55) äußert.

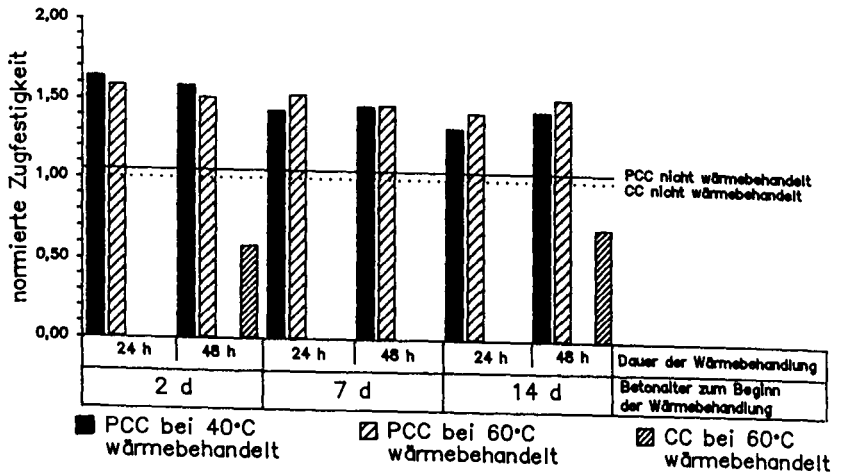
Im Falle des D5-modifizierten Betons (Bild 53) steht die geringfügige Zunahme der Druckfestigkeit im Widerspruch zu den Ergebnissen der Frischbetonwärmebehandlung, was der Vergleich mit Bild 49 belegt. Hier wurde gegenüber dem unbehandelten Referenzbeton eine Festigkeitsabnahme von rund 30 % bei nahezu gleicher Stauchung festgestellt. Die durch die Festbetonwärmebehandlung des PCC gegenüber dem nichtwärmebehandelten Normalbeton bewirkte leichte Erhöhung der Druckfestigkeit von bis zu 10% bei gleichzeitiger Zunahme der Stauchung um bis zu 30 % (Bild 53) läßt einerseits die Mitwirkung des Polymers bei der Lastabtragung vermuten. Andererseits weist der wärmebehandelte D5-modifizierte Beton gegenüber dem gleichbehandelten Normalbeton

aufgrund der exemplarisch im Betonalter von 2 d und 14 d durchgeführten 48-stündigen Festbetonwärmebehandlung erheblich höhere Festigkeiten und Stauchungen auf, die auf eine bessere Wasserrückhaltung des PCC hindeuten. Sie wäre unter Annahme nahezu gleicher Wassergehalte und äußerer Wärmezufuhr mit einer Beschleunigung der Hydratation verbunden, so daß der Hydratationsgrad im Betonalter von 28 Tagen größer wäre und daraus resultierend höhere Druckfestigkeiten erreicht würden.

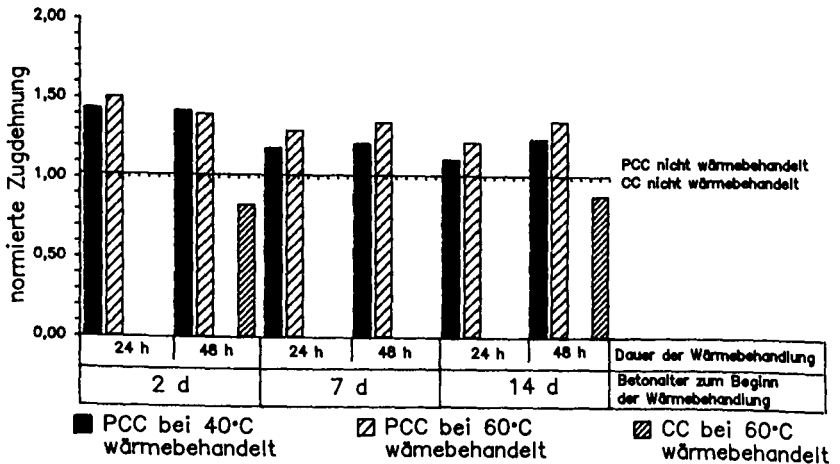
Die festgestellten Effekte spiegeln sich auch in den Kennwerten des mit 80°C festbetonwärmebehandelten P1-modifizierten Betons wieder (Bild 55), wobei der erzielte Kennwertzuwachs hier gegenüber dem Normalbeton bei 20 % liegt. Da allerdings bei einer 48-stündigen Wärmebehandlung bei 80°C davon ausgegangen werden muß, daß dem PCC trotz eines angenommen höheren Wasserrückhaltevermögens Wasser entzogen wird, dürfte der Festigkeitszuwachs im wesentlichen auf die Wirksamkeit des durch die äußere Wärmezufuhr verfilmten Polymeradditivs zurückzuführen sein.

Bezüglich der Zugkennwerte wird bei dem D5-modifizierten Beton der größte Festigkeitszuwachs durch die 24-stündige Wärmebehandlung bei 40°C im Betonalter von 2 d erzielt (Bild 52). Verglichen mit dem unbehandelten PCC und dem Normalbeton nimmt die Zugfestigkeit um rund 60 % und die Dehnung um ca. 40 % zu, womit der Festigkeitszuwachs noch über dem der Frischbetonwärmebehandlung liegt (vergl. Bild 47). Für den mit 80°C wärmebehandelten acrylatmodifizierten Beton (P1) lassen die in Bild 54 dargestellten Zugkennwerte - entgegen dem durch die Frischbetonwärmebehandlung festgestellten drastischen Festigkeitsverlust - ebenfalls eine im Vergleich zum unbehandelten Normalbeton und PCC erhebliche Zunahme der Zugfestigkeit und Dehnung erkennen. Obwohl auch der unbehandelte PCC bereits infolge der bloßen Polymerzugabe ein gegenüber dem Normalbeton mit rund 60 % wesentlich erhöhtes Dehnungsvermögen aufweist, führt die Wärmebehandlung zu einer weiteren Zunahme der Dehnbarkeit um fast 20 %. Erreicht wurde die damit erzielte, um ca. 80 % verbesserte Zugdehnung durch die im Betonalter von 7 d durchgeführte 48-stündige Wärmebehandlung bei gleichzeitiger Zunahme der Zugfestigkeit um knapp 60%.

Der in sehr jungem Betonalter von 2 d gegenüber älterem Beton zu beobachtende veränderte Festigkeitszuwachs deutet auf eine Störung des Hydratationsprozesses hin, der ausweislich der drastisch verringerten Zugkennwerte des festbetonwärmebehandelten Normalbetons vermutlich auf einen Wasserentzug zurückzuführen ist (Bild 54).

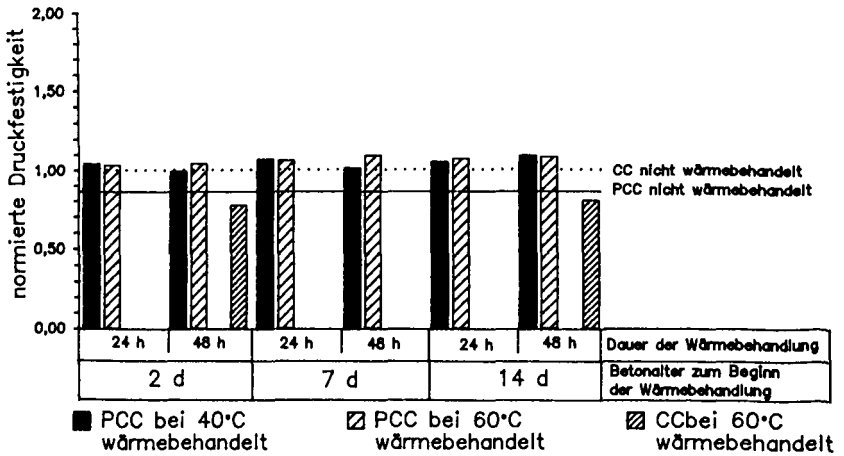


a) Zugfestigkeit

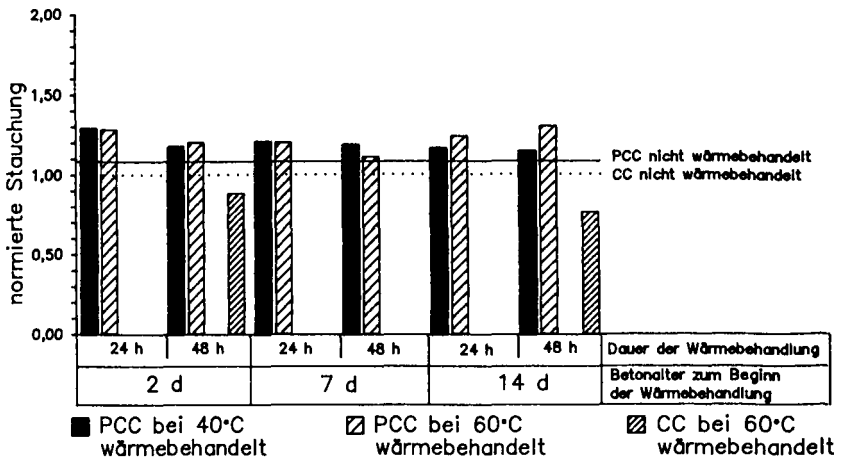


b) Dehnung bei Zugfestigkeit

**Bild 52:** Normierte 28 d Zugkennwerte von festbetonwärme- und nicht wärmebehandeltem Normalbeton und styrolacrylatmodifiziertem (D5) Beton. Prüftemperatur 23°C,  $k/z = 0,10$



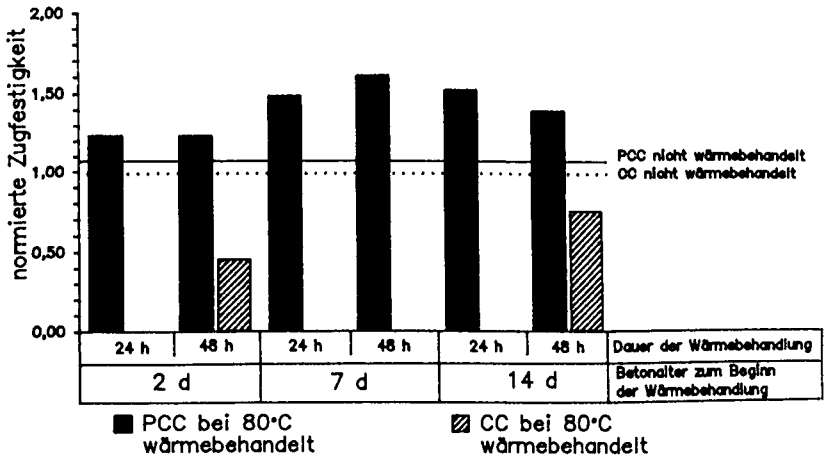
a) Druckfestigkeit



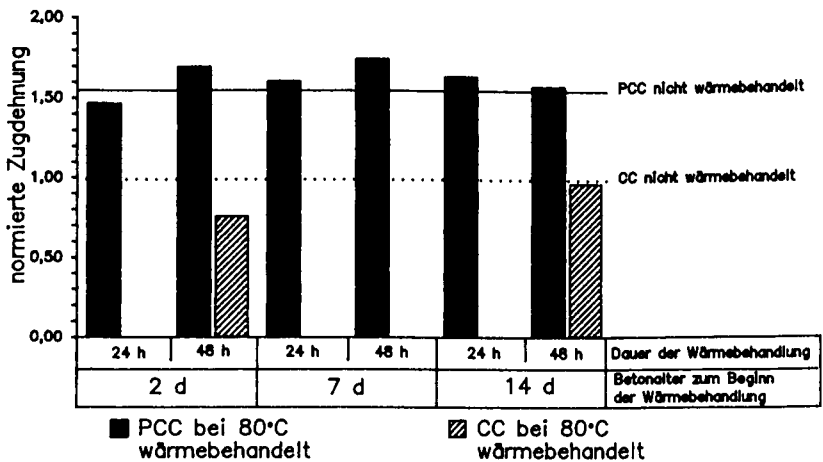
b) Stauchung

**Bild 53:** Normierte 28 d Druckkennwerte von festbetonwärme- und nicht wärme-behandeltem Normalbeton und styrolacrylatmodifiziertem Beton (D5).  
Prüftemperatur 23°C,  $k/z = 0,10$



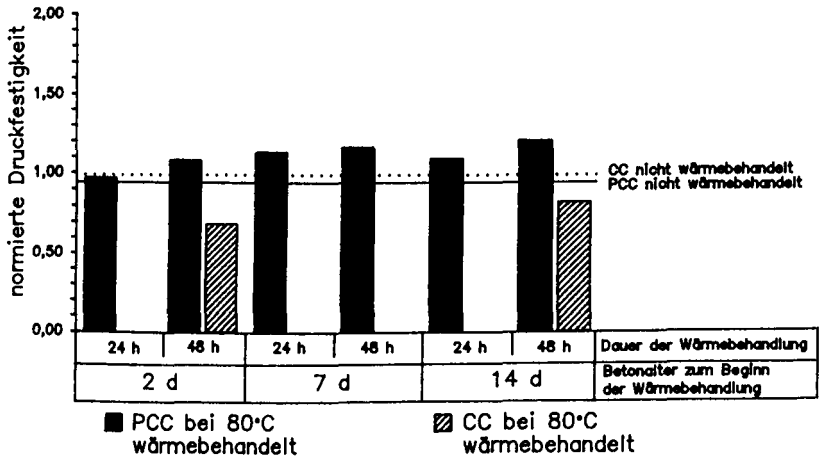


a) Zugfestigkeit

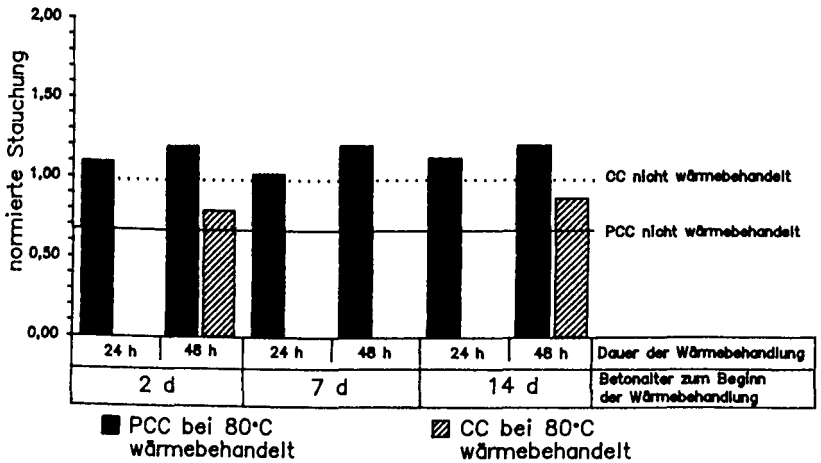


b) Dehnung bei Zugfestigkeit

**Bild 54:** Normierte 28 d Zugkennwerte von festbetonwärme- und nicht wärmebehandeltem Normalbeton und acrylatmodifiziertem Beton (P1).  
Prüftemperatur 23°C,  $k/z = 0,10$



a) Druckfestigkeit



b) Stauchung

**Bild 55:** Normierte 28 d Druckkennwerte von festbetonwärme- und nicht wärmebehandeltem Normalbeton und acrylatmodifiziertem Beton (P1).

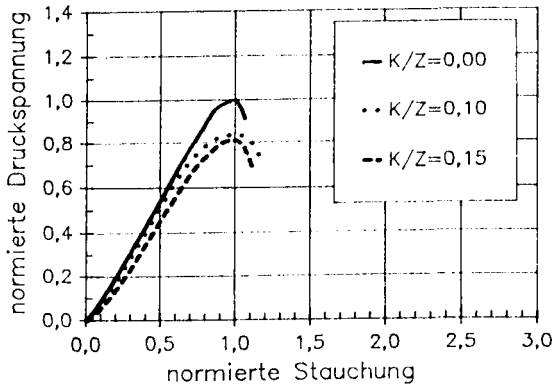
Prüftemperatur 23°C,  $k/z = 0,10$

Da anhand der in den Bildern 47 bis 55 wiedergegebenen Kennwerte nur eine Aussage über das Last-Verformungsverhalten des Betons bis zu seiner maximalen Festigkeit getroffen werden kann, wurden die bei der Druckprüfung gewonnenen, für die wärme- und nicht-wärmebehandelten styrolacrylatmodifizierten (D5) sowie kunststofffreien Betone charakteristischen Spannungs-Stauchungsbeziehungen in den Bildern 56 bis 58 a exemplarisch in Abhängigkeit vom Kunststoffgehalt, der Prüftemperatur und der Wärmebehandlungsart zusammengestellt. In Bild 58 b ist zusätzlich eine charakteristische Spannungs-Stauchungskurve einer festbetonwärmebehandelten acrylatmodifizierten (P1) Betonprobe aufgeführt. Nicht gesondert dargestellt sind die bei der Zugprüfung gewonnenen Spannungs-Dehnungsbeziehungen, da der Beton unter Zug bei oder unmittelbar nach Erreichen der maximalen Zugfestigkeit versagte und somit kein Nachtraglastverhalten aufwies.

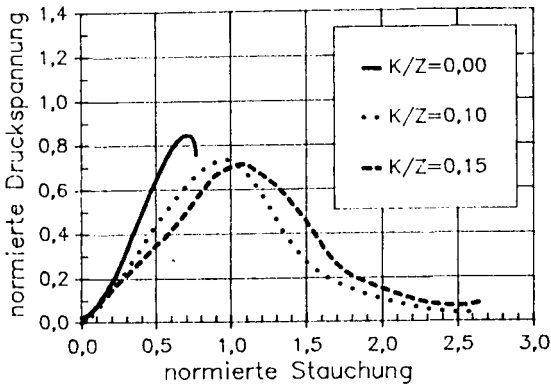
Tendenziell zeigt der Vergleich der aus den Druckversuchen erhaltenen Spannungs-Stauchungskurven in Bild 56, daß die Probekörper des frischbetonwärme- und nicht wärmebehandelten Referenzbetons kurz nach Überschreiten der maximalen Druckfestigkeit versagen. Demgegenüber können die modifizierten Prüfkörper unabhängig vom Kunststoffgehalt weiterhin Lasten abtragen, wobei dieses Nachtraglastverhalten ausweislich Bild 56 b infolge der Wärmebehandlung erheblich gesteigert wird. Daraus läßt sich ableiten, daß es durch die Wärmebehandlung zur Verfilmung der Polymerpartikel gekommen sein muß und daß die thermoplastische Kunststoffmatrix neben dem Zementstein zur Aussteifung des Gefüges beiträgt.

Den Einfluß der Prüftemperatur auf den Lastabtrag gibt beispielhaft Bild 57 für den mit einem  $k/z$ -Wert von 0,10 hergestellten styrolacrylatmodifizierten Beton wieder. Sichtbar ist insbesondere beim wärmebehandelten PCC (Bild 57 b) die erweichende Wirkung des Polymers auf die Festigkeit, die mit zunehmender Temperatur abnimmt und zur weiteren Elastifizierung führt.

Die Spannungs-Stauchungskurven des festbetonwärmebehandelten D5-modifizierten Betons lassen dagegen im Vergleich zum wärmebehandelten Frischbeton bei leicht erhöhter Druckfestigkeit und Dehnung nach Erreichen der maximalen Druckfestigkeit ein nicht ganz so ausgeprägtes Nachtraglastverhalten erkennen (Bild 58 a), während es bei dem behandelten P1-modifizierten Beton bei tendenziell gleicher Kennwerterhöhung zu einer dem nicht wärmebehandelten Referenzbeton ähnlichen Lastkurve kommt (Bild 58 b).

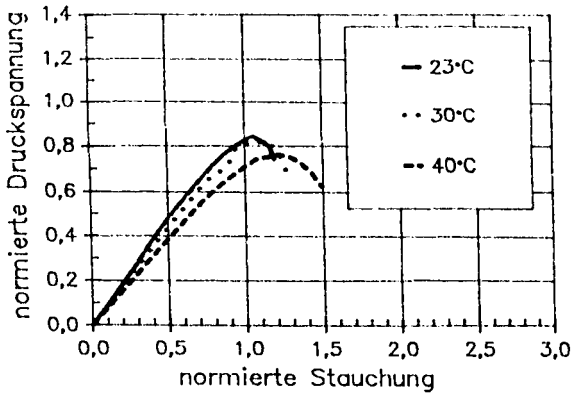


a) nicht wärmebehandelt

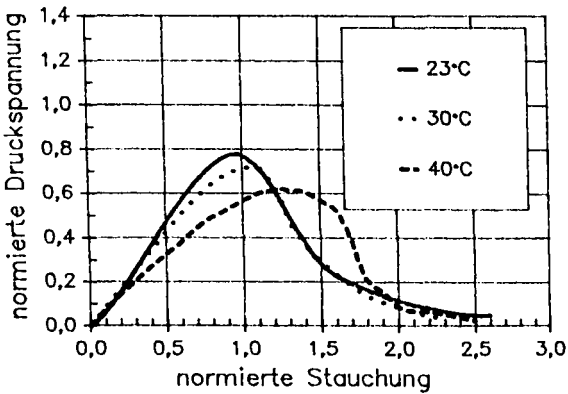


b) frischbetonwärmebehandelt

**Bild 56:** Normierte Darstellung des Spannungs-Stauchungsverhaltens von nicht wärme- (a) und frischbetonwärmebehandeltem (b) styrolacrylatmodifiziertem (D5) und kunststofffrei hergestelltem Beton in Abhängigkeit vom Kunststoffgehalt. Betonalter 28 d; Prüftemperatur 23°C

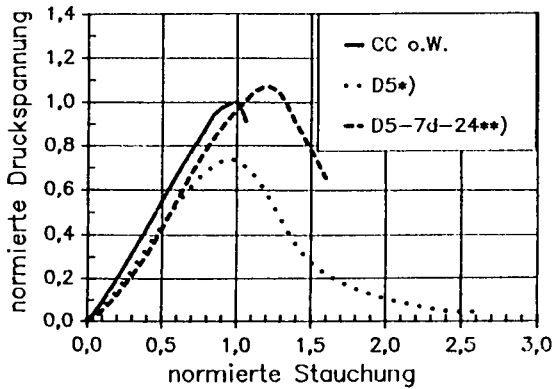


a) nicht wärmebehandelt

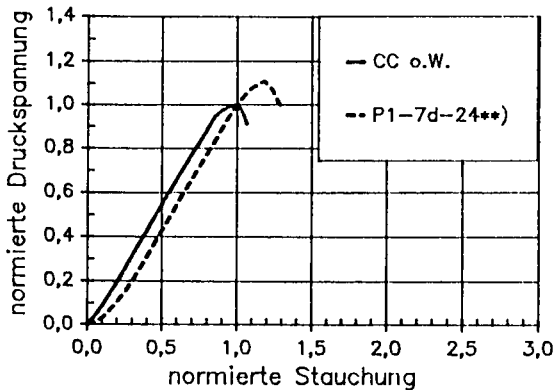


b) frischbetonwärmebehandelt

**Bild 57:** Normierte Darstellung des Spannungs-Stauchungsverhaltens von nicht wärme- (a) und frischbetonwärmebehandeltem (b) styrolacrylatmodifiziertem (D5) Beton ( $k/z = 0,10$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur. Betonalter: 28 d; Bezugswert: CC ohne Wärmebehandlung



(a)



(b)

**Bild 58:** Normierte Darstellung des Spannungs-Stauchungsverhaltens von

- (a) frisch-\*) und bei einer Temperatur von 40°C festbetonwärmebehandeltem\*\*) styrolacrylatmodifiziertem (D5) Beton im Vergleich zum nicht wärmebehandelten Normalbeton.  
Betonalter 28 d;  $k/z = 0,10$
- (b) bei einer Temperatur von 80°C festbetonwärmebehandeltem\*\*) acrylatmodifiziertem (P1) Beton im Vergleich zum nicht wärmebehandelten Normalbeton.  
Betonalter 28 d;  $k/z = 0,10$

### 5.3 Morphologie von wärmebehandeltem PCC

Da anhand der Gefügeausbildung in PCC eine Aussage darüber getroffen werden kann, ob es infolge der durchgeführten Wärmebehandlung oder der bei der Hydratation entstehenden Wärme zur Verfilmung der Polymerteilchen gekommen ist, wurden zur Sichtbarmachung der polymeren Bindemittelstruktur rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Dazu wurden Bohrkerne mit einem Durchmesser von 10 mm aus der Querschnittsmitte des verjüngten Bereichs der festbeton- und nicht wärmebehandelten acrylat- (P1) und styrolacrylatmodifizierten (D5) Schulterstäbe, die keiner mechanischen Beanspruchung ausgesetzt waren, entnommen. An mittig aus den Kernen geschnittenen und oberseitig angeschliffenen, ca. 10 mm dicken Scheiben konnte im oberflächennahen Bereich durch Salpetersäureätzung das mineralische Bindemittel herausgelöst werden, so daß die säurebeständige Polymermatrix bestehen blieb. Die Proben wurden in einem Vakuumschrank bei Raumtemperatur getrocknet, auf Objektträgern befestigt und anschließend mit einer elektrisch leitenden Goldschicht versehen.

Die im Rahmen der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung erstellten Bilder 59 bis 64 dokumentieren die Gefügebeschaffenheit.

Für den nicht wärmebehandelten acrylatmodifizierten Beton P1 läßt die in Bild 59 dargestellte Übersichtsaufnahme erkennen, daß der Raum zwischen den Zuschlägen nicht von einer Polymermatrix überbrückt wird. Folglich ist das Gefüge durch eine geschlossene Zementsteinphase und - aufgrund der offensichtlich als Füllstoff haufwerkmäßig im Zementstein vorliegenden Polymerteilchen - durch eine offene Kunststoffphase gekennzeichnet, die durch den Ätzprozeß zusammen mit dem mineralischen Bindemittelanteil entfernt wird. Bei höherer Vergrößerung zeigen sich aber dennoch zwischen den Zuschlagkörnern vereinzelt die in Bild 60 sichtbaren Agglomerate mit Durchmessern um 10 µm, die wiederum aus einer Vielzahl von kleineren Teilchen mit ca. 1 µm Durchmesser zusammengesetzt sind. Es dürfte sich dabei um Polymerkugeln des

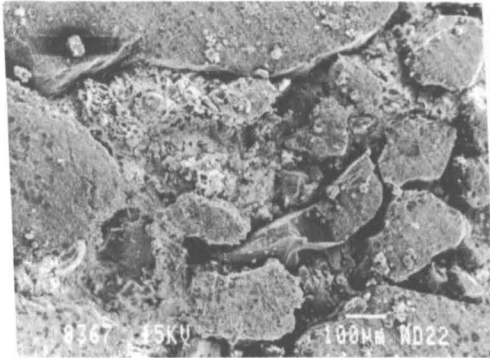
zugesetzten Acrylatpulvers handeln. Neben isoliert nebeneinander vorliegenden Teilchen zeigen sich Bereiche, in denen das Polymer augenscheinlich zu einem Film verschmolzen ist. Ursächlich hierfür dürften lokal auf die Polymerteilchen einwirkende Drücke sein, die unter plastischen Verformungen teilweise zur Verschmelzung der Polymerteilchen auch bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur führen können.

Die mit einer Temperatur von 80°C durchgeführte Wärmebehandlung bewirkt dagegen ausweislich der Übersichtsaufnahme in Bild 61 die Entstehung einer geschlossenen Kunststoffphase, da sich im Gegensatz zum nicht wärmebehandelten PCC (Bild 59) zwischen den Zuschlägen ein nur in Teilbereichen unterbrochenes, ansonsten aber zusammenhängendes Polymergerüst ausbildet. Die zugeführte Wärme reicht somit offensichtlich aus, um die eingefrorenen Molekülketten zu erweichen und den Filmbildeprozeß einzuleiten. Bestätigt wird dieser Eindruck durch die in Bild 62 dargestellte Detailaufnahme, die eine wulstartige, zusammenhängende verfilmte Polymermatrix erkennen läßt.

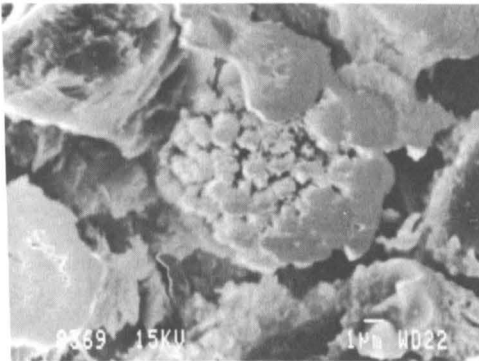
Eine ebenfalls zusammenhängende, allerdings wesentlich feingliedrigere und zudem an die Zuschlagkörner ankoppelnde Polymermatrix zeigt sich bei dem mit 40°C wärmebehandelten styrolacrylatmodifizierten Beton D5 (Bild 64), während bei dem nicht wärmebehandelten PCC (Bild 63) das zum Lastabtrag erforderliche Polymergerüst nicht sichtbar ist. Zudem koppelt das Polymer hier offensichtlich nicht an das Zuschlagkorn an.

Die Bilder 59 bis 64 dokumentieren somit, daß es erst infolge der durchgeführten Wärmebehandlung zur vollständigen Verfilmung der Polymerpartikel und zur Ausbildung zusammenhängender Gerüststrukturen kommt. Ferner belegen die Aufnahmen zusammen mit den in den mechanischen Untersuchungen gewonnenen Zug- und Druckkennwerten, daß die Verfilmung der Polymerteilchen die maßgebende Voraussetzung für die Mitwirkung des Kunststoffs am Lastabtrag und damit auch für die erzielbaren Festigkeitsverbesserungen ist.

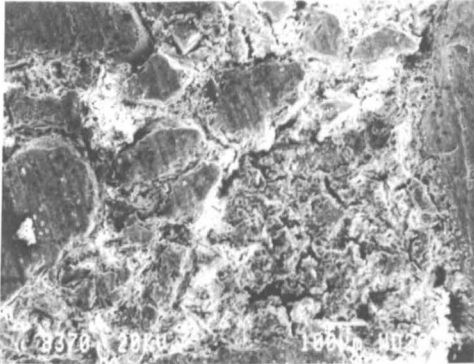




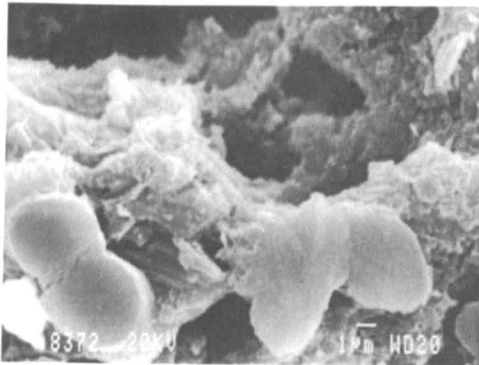
**Bild 59:** Struktur einer nicht wärmebehandelten acrylatmodifizierten Betonprobe (P1).  
 $k/z = 0,10$ ;  $w/z = 0,5$ ; geätzt



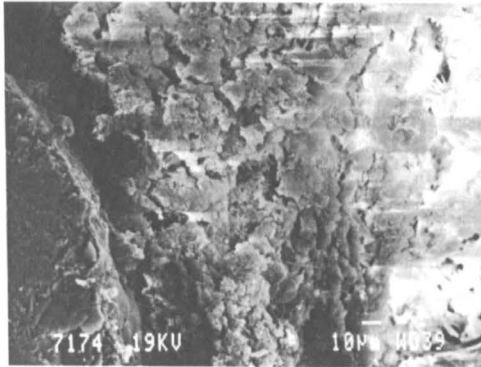
**Bild 60:** wie Bild 5.17, aber Detailaufnahme



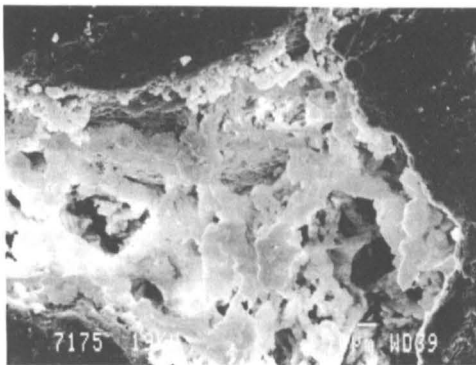
**Bild 61:** Struktur einer festbetonwärmebehandelten acrylatmodifizierten Betonprobe (P1).  $k/z = 0,10$ ;  $w/z = 0,5$ ; geätzt



**Bild 62:** wie Bild 61, aber Detailaufnahme



**Bild 63:** Struktur einer nicht wärmebehandelten styrolacrylatmodifizierten Betonprobe (D5).  $k/z = 0,10$ ;  $w/z = 0,5$ ; geätzt



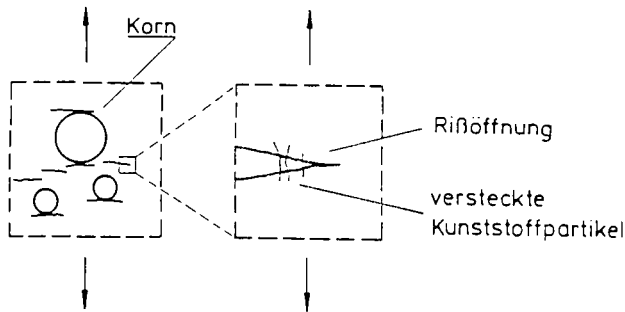
**Bild 64:** Struktur einer festbetonwärmebehandelten styrolacrylatmodifizierten Betonprobe (D5).  $k/z = 0,10$ ;  $w/z = 0,5$ ; geätzt

## 5.4 Diskussion

Die Untersuchungen belegen, daß bei Einsatz von Polymeradditiven mit hoher Mindestfilmbildetemperatur der zur Aktivierung polymerer Festigkeiten erforderliche Filmbildungsprozeß sowohl durch eine Frischbetonwärmebehandlung als auch durch eine Wärmebehandlung des Festbetons im jungen Alter eingeleitet werden kann. Als Folge liegt das Polymer unter Gebrauchstemperatur im verfilmten Glaszustand vor und ist somit in der Lage, sich am Lastabtrag zu beteiligen. Die Mitwirkung des Polymers äußert sich in den mechanischen Untersuchungen insbesondere durch eine erheblich gesteigerte Betonzugfestigkeit und Zugdehnung, womit durch die eingesetzten harten Polymeradditive eine wesentliche Eigenschaftsverbesserung an wärmebehandelten Betonfertigteilen erzielt wurde.

Derart behandelte Betone lassen aufgrund der erhöhten Verformbarkeit bekanntermaßen eine verringerte Rißbildungsneigung und damit eine höhere Dauerhaftigkeit erwarten, da z.B. durch in der Zugzone von Stahlbetonbauwerken bei Biegebeanspruchung entstehende Risse aggressive und korrosionsfördernde Stoffe in das Bauteil eindringen können, wenn kritische, von den Umgebungsbedingungen abhängende Grenzwerte der Rißbreite überschritten werden.

Zur Erklärung der Ursachen der erzielten höheren Zugkennwerte und der einhergehenden verminderten Druckfestigkeiten der frischbetonwärmebehandelten sowie der zunehmenden Druckfestigkeiten der festbetonwärmebehandelten PCC ist unter Berücksichtigung der Versagensmechanismen des Betongefüges unter Last für den Fall der Zugbeanspruchung davon auszugehen, daß sich bereits unterhalb der Betonzugfestigkeit vorwiegend im Grenzflächenbereich zwischen Zuschlag und Zementstein Mikrorisse und Mikrorißzonen orthogonal zur Lastrichtung ausbilden. Im Zuge einer weiteren Lastzunahme kommt es für den Fall der Polymermodifizierung nach Schorn [23] zur Verstreckung von im Mikrorißbereich befindlichen Polymerpartikeln. Wie Bild 65 verdeutlicht, wirken die vom Polymer aufnehmbaren Zugkräfte der Rißöffnung entgegen, so daß zur weiteren Aufweitung eine erhöhte Rißbildungsenergie erforderlich ist, bis letztendlich bei Erreichen der Reißfestigkeit der Kunststoff versagt und sich der Riß weiter fortpflanzen kann.



**Bild 65:** Schaubild der Rißanordnung bei Zugbelastung und der Rißbildungsbehinderung durch versteckte Polymerpartikel [23]

Die Nutzung polymerer Festigkeiten im Betongefüge setzt jedoch voraus, daß der Kunststoff in der Lage ist, nennenswerte Kräfte zu übertragen. Dieser Forderung kommen unter normalen Erhärtungsbedingungen verfilmende thermoplastische Additive mit niedriger Mindestfilmbildetemperatur allerdings nicht nach, da die Polymere dann bei üblichen Gebrauchstemperaturen und den hier gewählten Prüftemperaturen im erweichten Zustand vorliegen. Ausweislich der Versuchsergebnisse führt aber auch der Einsatz thermoplastischer Additive mit hoher Mindestfilmbildetemperatur unter normalen Erhärtungsbedingungen nicht zum Erfolg, da bei den nicht wärmebehandelten D5- und P1-modifizierten PCC die Zugfestigkeit gegenüber dem Normalbeton nahezu unverändert blieb, während sich die Duktilität gleichzeitig signifikant erhöhte. Wie die begleitenden Temperaturmessungen an den erhärtenden Prüfkörpern gezeigt haben, wurde die hohe Mindestfilmbildetemperatur beider Polymeradditive im Zuge der Hydratation nicht erreicht. Insofern kann es nicht verwundern, daß mittels der an den gleichen Proben vorgenommenen elektronenmikroskopischen Gefügeuntersuchungen weitgehend nicht verfilmte Polymerpartikel nachgewiesen wurden, woraus letztlich die in erster Näherung durch die Polymerzugabe unveränderten Zugfestigkeiten resultieren.

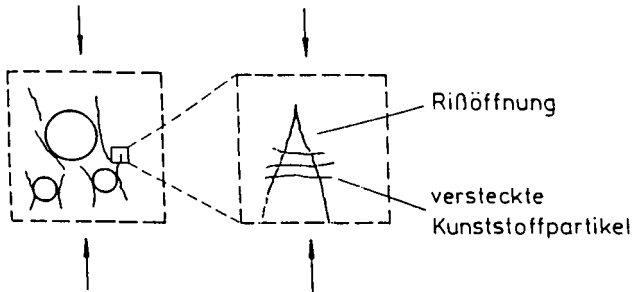
Erst durch gezielte Wärmebehandlung werden die Voraussetzungen für die Beteiligung des Polymers am Lastabtrag unter üblichen Gebrauchstemperaturen geschaffen, indem infolge der Wärmebehandlung des Festbetons im jungen Alter bei Temperaturen oberhalb der Mindestfilmbildetemperatur die globular vorliegenden Polymerpartikel nachträglich zum

Verfilmen gebracht werden oder aber der Filmbildeprozeß von vornherein durch eine Frischbetonwärmebehandlung aktiviert wird. In beiden Fällen liegt der Kunststoff im verfilmten Glaszustand vor. Die Bildung der gefügestabilisierenden Kunststoffmatrix und die damit einhergehende verbesserte Übertragbarkeit von Kräften führen zu einer signifikanten Erhöhung der Betonzugfestigkeit.

Verantwortlich für die Beobachtung der um bis zu ca. 60% erhöhten Verformbarkeit des nichtwärmebehandelten D5- und P1-modifizierten Betons bei nahezu unveränderter Zugfestigkeit dürfte der von anderen harten Werkstoffen mit eingelagerter weicher Phase bekannte Effekt sein, daß die fein verteilte weiche Phase infolge der Elastizitätsunterschiede einerseits mikrorißauslösend und andererseits bei auftretenden Rissen rißstoppend wirkt. Durch die Vielzahl der so entstandenen normalspannungsbedingten, lateral in ihrer Ausdehnung aber aufgrund der Vielzahl der vorhandenen weichen Teilchen sehr begrenzten Mikrorisse erfahren die zugbeanspruchten Probekörper letztendlich eine als Dehnung in Erscheinung tretende Volumenzunahme in einer Größenordnung, wie sie ohne die eingelagerte und feinverteilte weiche Phase undenkbar wäre.

Ausweislich der bei den frischbetonwärme- und nicht wärmebehandelten D5-modifizierten Betonen gegenüber dem Normalbeton verminderten Druckfestigkeiten kommt der erzielte Zugfestigkeitszuwachs unter Druckbeanspruchung im Hinblick darauf, daß der Druckbruch des Betons praktisch ein durch die Betonheterogenität verursachter Zugbruch ist (Bild 66), aber nicht zum Tragen. Verantwortlich hierfür dürfte einerseits der Umstand sein, daß in Abhängigkeit vom Spannungs-Dehnungsverhalten des eingesetzten Styrolacrylats D5 gewisse Mindestrißweiten zur Aktivierung polymerer Zugkräfte erforderlich sind, die in den parallel zur Krafrichtung verlaufenden Mikrorissen im druckbeanspruchten Gefüge erst nach Erreichen der maximal aufnehmbaren Kraft und damit im abfallenden Ast der Last-Verformungs-Kurve auftreten. Die Mitwirkung des Polymers äußert sich dann durch das in den Druck-Stauchungs-Kurven festgestellte Nachtraglastverhalten.

Andererseits ist als weitere Möglichkeit für die infolge der Modifizierung verminderten Druckfestigkeiten der im Vergleich zum Zuschlag und Zementstein geringere Elastizitätsmodul des Polymers zu nennen, der im Gefüge ähnlich wie ein Hohlraum wirkt und damit die Festigkeit mit zunehmendem Polymergehalt reduziert.



**Bild 66:** Schaubild der Rißanordnung bei Druckbelastung und der Rißbildungsbehinderung durch versteckte Polymerpartikel [23]

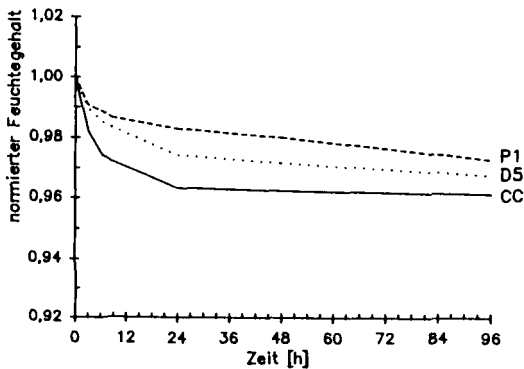
Die Tatsache, daß die Spannungs-Dehnungskurven der Zugversuche - im Vergleich zu den unter Druckbeanspruchung ermittelten Spannungs-Stauchungskurven - kein Nachtraglastverhalten erkennen lassen, dürfte ihre Ursache wie auch beim herkömmlichen Beton trotz der rißstoppenden Eigenschaften des Kunststoffs in einer unterschiedlichen Rißfortpflanzungsgeschwindigkeit haben. Während diese unter Druck bis zu hohen Beanspruchungen gering bleibt, ist sie unter Zugbeanspruchung wesentlich größer, da Zugspannungen unmittelbar an der Aufweitung der Mikrorisse beteiligt sind [46]. Als Folge kommt es bei Erreichen der Betonzugfestigkeit zum sofortigen Versagen des Betonkörpers.

Die durch erhöhte Prüftemperaturen bewirkten Zug- und Druckkennwertveränderungen beruhen auf den thermomechanischen Eigenschaften des Polymers, da die Kunststoffmatrix mit zunehmender Temperatur insbesondere im Glasübergangsbereich erweicht. Der erweichende Effekt äußert sich in der Regel im Betontragverhalten durch einen Abfall der Festigkeit bei gleichzeitiger Zunahme der Verformbarkeit.

Im Gegensatz zu den bisherigen Ausführungen steht allerdings der festgestellte Druckfestigkeitsanstieg der bei 40°C und insbesondere bei 80°C festbetonwärmebehandelten D5- und P1-modifizierten Betone. Offenbar beschleunigt die Wärmezufuhr den Hydrationsprozeß, so daß der PCC im Prüfalter von 28 d einen erhöhten Hydrationsgrad und daraus

resultierend eine gegenüber dem nicht wärmebehandelten Normalbeton und PCC sowie dem frischbetonwärmebehandelten PCC höhere Druckfestigkeit aufweist. Die gegenüber dem wärmebehandelten Normalbeton signifikant höhere Druckfestigkeit des festbetonwärmebehandelten PCC deutet auf ein erhöhtes Wasserrückhaltevermögen hin.

In diesem Zusammenhang wurde durch einen 96-stündigen Trocknungsprozeß bei 80°C der Wasserverlust der mit einem Kunststoffzementwert von 0,1 hergestellten PCC im Vergleich zum nichtmodifizierten Referenzbeton bestimmt. Vor der Prüfung lagerten die Betone über mehrere Monate im Normalklima 23/50, so daß bei allen Proben von der entsprechenden Ausgleichsfeuchte ausgegangen werden konnte. Wie Bild 67 zu entnehmen ist, führt die hier durchgeführte 48-stündige Wärmebehandlung bei dem kunststofffreien Beton zum größten Feuchteverlust, während der D5- und besonders der P1-modifizierte Beton einen geringen, aber vorhandenen Verlust aufzeigt.



**Bild 67:** Normierter Feuchtegehalt des D5- und P1-modifizierten Betons im Vergleich zum kunststofffreien Referenzbeton während eines 96-stündigen Trocknungsprozesses bei 80°C.  $k/z = 0,10$

Unter dem Aspekt des damit nachgewiesenen höheren Wasserrückhaltevermögens ist eine beschleunigte Zementehärtung durch die Wärmezufuhr vorstellbar. Dies gilt umso mehr angesichts des Umstandes, daß die durch die Hydratationszunahme bewirkte Festigkeits-



steigerung der Zementsteinmatrix den druckfestigkeitsmindernden Effekt des geringeren Elastizitätsmoduls des Kunststoffs kompensieren muß.

Besonders bei dem P1-modifizierten Beton liegt die Vermutung nahe, daß das verfilmte Polymer auch unter Druckbeanspruchung am Lastabtrag und damit an dem festgestellten Druckfestigkeitszuwachs beteiligt ist. Bezüglich des thermomechanischen Verhaltens der eingesetzten Polymere lassen die in Abschnitt 3.1 ermittelten Zugkennwerte erkennen, daß bei einer Prüftemperatur von 23°C Zugspannungen bis ca. 7 N/mm<sup>2</sup> (P1) und 9 N/mm<sup>2</sup> (D5) aufgenommen werden können. Sehr unterschiedlich sind dagegen die zugehörigen Reißdehnungen von etwa 1 bis 2 % beim Acrylat P1 und 10 bis 15 % bei dem Styrolacrylat D5.

Die geringeren Dehnungen des Acrylats führen im Unterschied zum Additiv D5 vermutlich dazu, daß die zur Aktivierung der polymeren Zugfestigkeiten erforderliche Mindestrißweite nicht so groß sein braucht. Als Folge könnten somit die vor Erreichen der Druckfestigkeit entstehenden Mikrorisse bereits eine Weite aufweisen, die eine Beteiligung des Polymers am Lastabtrag erlaubt. Dadurch würde die Fortpflanzung der Risse wie beim zugbeanspruchten Material durch die erforderliche höhere Rißbildungsenergie behindert werden und die Druckfestigkeit ansteigen. Für diesen Effekt spricht, daß in den Spannungs-Stauchungskurven der P1-modifizierten festbetonwärmebehandelten PCC kein Nachtraglastverhalten mehr sichtbar ist. Die polymeren Teilchen sind offensichtlich bereits vor Erreichen der Maximalkraft gerissen, womit die Wirksamkeit nicht mehr gegeben ist.

Die festigkeitsreduzierenden Auswirkungen der Frischbetonwärmebehandlung auf den Normalbeton sind aus der Praxis hinreichend bekannt; die äußere Wärmezufuhr hat zwar erhöhte Frühfestigkeiten zur Folge, führt aber gegenüber der Normalerhärtung zu verringerten 28 d- und Endfestigkeiten [64, 65]. Dabei wird die Zugfestigkeit - wie hier festgestellt - stärker beeinträchtigt als die Druckfestigkeit. Die Grenzen zeigen sich bei der mit 80°C durchgeführten Wärmebehandlung, die mit erheblichen Festigkeitseinbußen und Störungen der Hydratphasenbildung des Zementsteins verbunden ist.

Der höhere Kunststoffzementwert von 0,15 läßt keinen wesentlichen Vorteil gegenüber den mit  $k/z = 0,10$  hergestellten Betonen erkennen. Er erweist sich sogar bezüglich der Druckfestigkeit an den frischbetonwärmebehandelten Betonen als nachteilig, da die höhere Polymerzugabe mit einer nicht unerheblichen Druckfestigkeitsminderung verbunden ist. Die gegenüber einem Normalbeton bei einem  $k/z$ -Wert von 0,10 eintretende Verringerung der Druckfestigkeit und der Betonsteifigkeit ist dagegen noch vertretbar und könnte konstruktiv bei der Bemessung von Betonbauteilen berücksichtigt werden.

Von Vorteil ist in diesem Zusammenhang die Festbetonwärmebehandlung im Betonalter von 2 d, mit der bei Einsatz geeigneter Polymeradditive im Unterschied zum wärmebehandelten Frischbeton eine Erhöhung der Druckfestigkeit bei gleichzeitigem Zugfestigkeitszuwachs erzielt wird. Die Wärmebehandlung im Betonalter von 2 d erscheint noch in die Praxis umsetzbar, während die hier durchgeführte Behandlung des Betons im Alter von 7 d und 14 d u.a. im Hinblick auf die Lagerhaltung als nicht praxisgerecht einzustufen ist.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der Praxis sind bei Stahlbetonbauwerken, die aus nichtmodifiziertem Normalbeton hergestellt wurden, vielfach Dauerhaftigkeitsprobleme aufgetreten, wenn sie Frost-Tausalzeinwirkungen unterlagen. Für die Instandsetzung der Schäden werden derzeit vorwiegend polymermodifizierte zementgebundene Betone (PCC) verwendet, bei denen dem Zement Polymeradditive in Form von Dispersionen oder reemulgierbaren Pulvern zugegeben werden. Über die Dauerhaftigkeit von PCC gegenüber der Frost-Tausalzbeanspruchung ist bislang jedoch nur wenig bekannt geworden. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit unter Berücksichtigung der Stoffparameter Polymerart und -menge von insgesamt fünf thermoplastischen Polymeradditiven Grundlagen zum Frost-Tausalzwiderstand ermittelt. Darüber hinaus geht sie unter Verwendung eines bei den Frost-Tausalzuntersuchungen eingesetzten und eines weiteren Polymeradditivs mit hoher Mindestfilmbildetemperatur der Frage nach, ob durch die Kombination von Polymerzugabe und Wärmebehandlung ein aussichtsreiches Verfahren zur Verbesserung des Betontragverhaltens gegeben ist.

Im Rahmen der Untersuchungen zum Frost-Tausalzwiderstand von PCC wurde durch quecksilberdruckporosimetrische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zum einen die grundsätzliche Wirkung der verfilmenden und sich innerhalb der Zementsteinmatrix zu einer Comatrix entwickelnden Polymeradditive auf die Gefügestruktur nachgewiesen. Zum anderen konnten durch die Frostbeanspruchung verursachte Gefügeschäden mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie erfaßt und durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen sichtbar gemacht werden, womit die Eignung der eingesetzten Untersuchungsmethoden zum Nachweis struktureller Gefügeveränderungen beim Frost-Tausalzangriff bestätigt wird.

Bezüglich des Frost-Tausalzwiderstandes haben sich z.B. Polymeradditive auf Basis von Styrolbutadien und Vinylacetatethylen (bei geringem Polymergehalt) als vorteilhaft erwiesen, die während des Anmachens des Frischbetons Luftporen eintragen und somit ähnlich wie in Normalbeton zur Erhöhung des Frostwiderstandes eingebrachte konventionelle Luftporenbildner wirken. Der eingebrachte Luftporenanteil spiegelt sich im mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmten Porenvolumen des Radienbereichs von 0,1 bis ca. 10 µm

wieder. Grundsätzlich lassen die Untersuchungen eine Abhängigkeit des Frost-Tausalz-widerstandes vom Porenanteil im Grobporenbereich  $> 0,1 \mu\text{m}$  erkennen. Nimmt das Porenvolumen im genannten Bereich ab, geht dies zu Lasten des Frost-Tausalz-widerstandes, der gemäß den Versuchsergebnissen ausgehend von einem Kunststoffanteil von 10 Vol.-% (bezogen auf das Bindemittelgemisch) auch mit zunehmendem Polymergehalt verschlechtert wird. Gemäß den Versuchsergebnissen gibt es somit einen optimalen Kunststoffgehalt, bei dem der Frost-Tausalz-widerstand offensichtlich am größten ist, so daß keine Notwendigkeit zur Verwendung von unter Praxisgesichtspunkten unrealistisch hohen, oberhalb eines Kunststoffanteils von 10 Vol.-% liegenden Polymergehalten besteht.

Die untersuchten acrylat- und styrolacrylatmodifizierten Betone sind im unbeanspruchten Zustand durch ein geringes Porenvolumen im Radienbereich  $> 0,1 \mu\text{m}$  charakterisiert. Sie zeigen nach Frost-Tausalzbeanspruchung ein zum Teil stark erhöhtes Porenvolumen im genannten Bereich, dessen Zuwachs ausweislich mikroskopischer Untersuchungen auf entstandene Mikrorisse zurückzuführen ist. Dabei erweist sich das Betongefüge des acrylatmodifizierten Betons insbesondere bei höherem Kunststoffanteil als derart zerstört, daß die Zementsteinmatrix im wesentlichen nur noch über die weitgehend intakt gebliebene polymere Comatrix und die Adhäsions- und Kohäsionseigenschaften des Polymers zusammengehalten wird. Die damit verhinderte Abwitterung der Zementteilchen stellt für PCC die Anwendbarkeit der bei herkömmlichem Beton häufig als alleiniges Beurteilungskriterium der Frost-Tausalz-widerstandsfähigkeit herangezogenen Abwitterungsrate in Frage. Sie ist vermutlich ursächlich für die in der wissenschaftlichen Diskussion bestehenden Widersprüche bezüglich des Frost-Tausalz-widerstandes von PCC, die sich in der Regel auf Ergebnisse stützt, die auf der Abwitterungsrate als Kriterium des Frost-Tausalz-widerstands basieren. Bisher bereits bekannt gewordene, auf dem Kriterium der Abwitterungsrate beruhende Ergebnisse sind somit kritisch zu werten.

Vor diesem Hintergrund erscheint die in den derzeit für PCC gültigen Regelwerken des Deutschen Ausschuß für Stahlbeton [34] und des Bundesminister für Verkehr [35] herangezogene Haftzugfestigkeit als besser geeignetes Kriterium zur Beurteilung des Frost- und Frost-Tausalz-widerstandes. Durch den kohäsiven Zusammenhalt der Polymermatrix verdeckte Gefügeschäden treten im Zuge dieser Prüfung offen zutage.

Die in handelsüblichen PCC enthaltenen Polymeradditive liegen aufgrund ihrer niedrigen Mindestfilmbildetemperatur bei baupraktischen Umgebungsbedingungen im erweichten Zustand vor. Derart modifizierte PCC besitzen somit in mechanischer Hinsicht im wesentlichen nur den Vorteil eines guten adhäsiven Verbundes zwischen Alt- und Neubeton. Die Untersuchungen zur Gefügestabilisierung von PCC haben demgegenüber gezeigt, daß die Verwendung von Polymeradditiven, die sich durch eine oberhalb der späteren Anwendungstemperatur liegende Mindestfilmbildetemperatur auszeichnen, im Hinblick auf den Einsatz solcher PCC als Konstruktionsbetone zu einer deutlichen Verbesserung der Zugfestigkeit und der Zugdehnung sowie zur Erhöhung der Werkstoffduktilität des Betons führen, was eine reduzierte Rißbildungsneigung erwarten läßt.

Die Verwendung derartiger Polymere setzt allerdings eine thermische Aktivierung voraus. Hierzu steht mit der im Bereich der konventionellen Betonfertigteilherstellung eingeführten Wärmebehandlung ein praxisbewährtes Verfahren zur Verfügung, das gemäß den Versuchsergebnissen beim PCC sowohl unmittelbar nach dem Einbringen des Frischbetons wie auch am bereits erhärteten Beton im jungen Alter angewendet werden kann.

Die Untersuchungen haben zudem gezeigt, daß der Zusatz thermoplastischer Polymeradditive zur Modifizierung von Beton sowohl positive wie negative Auswirkungen auf die Eigenschaften des Frischbetons, den Ablauf der Klinkerphasenreaktion und das Gefüge des erhärteten Betons mit Blick auf praxisrelevante Anforderungen zur Folge haben kann. Grundsätzlich muß davon ausgegangen werden, daß beim PCC verbesserte Betoneigenschaften nicht durch den Zusatz von Polymeradditiven schlechthin sondern nur durch Verwendung von auf den Anwendungsfall abgestimmten Dispersionen zu erreichen sind. Die Dispersionswahl ist daher auf der Grundlage zuvor ausgeführter Eignungsprüfungen vorzunehmen.

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] **DIN 1045; Ausgabe Juli 1988:** Beton und Stahlbeton, Bemessung und Ausführung
- [2] **Großkurth, K.P. ; Konietzko, A.:** Polymermodifizierter zementgebundener Beton als Konstruktionswerkstoff. In: Bauingenieur 64 (1989), S.173-179
- [3] **Großkurth, K.P. ; Konietzko, A.:** Polymerbewirktes Zug- und Druck-Tragverhalten in modi-fizierten zementgebundenen Betonen (PCC). In: Beton- und Stahlbetonbau 84 (1989), S. 217-222
- [4] **Chandra, S. ; Ohama, Y.:** Polymers in Concrete. Boca Raton: CRC Press, 1994
- [5] **Reul, H.:** Handbuch Bauchemie: Einführung in die Grundlagen, Rohstoffe, Rezepturen. Augsburg : Verlag für chem. Industrie, H, Ziolkowsky KG, 1991
- [6] **Schorn, H.:** Polymere und Beton. (4. Int. Kongreß Darmstadt, September 1984). In: Bauingenieur 60 (1985), S.47-48
- [7] **Schorn, H.:**Kunststoffmodifizierter Beton (PCC). Essen : Vulkan-Verlag, 1989
- [8] **Nägele, E.:** Dispersionsbaustoffe. Köln : R.Müller, 1989
- [9] **Schülde, F.:** Kunststoffmodifizierte Zementbetone. In: Beton 9 (1989), S. 377-380
- [10] **Dören, K.:** Kunststoff-Dispersion für die Zementmodifizierung. In: VDB-Information 53 (1989)
- [11] **Schulze, J.:** Thermoplastische Polymere. In: Beton 5 (1991), S. 232-237
- [12] **Nägele, E.:** Polymerdispersion - Eigenschaften und Anwendungen im Bautenschutz. In: Bautenschutz - Bausanierung 9 (1986), S. 121-129
- [13] **Menges, G.:** Werkstoffkunde der Kunststoffe. 1. Aufl. München : Hanser-Verlag, 1979
- [14] **Großkurth, K.P. ; Konietzko, A.:** Thermoplastische Kunststoffdispersion zur Modifizierung von Betonen. In: Material - und Strukturanalyse (1987), S. 4-8
- [15] **Petri, R.:** Kunststoff-Dispersionen für die Modifizierung hydraulischer Bindemittel. In: Betonstein - Zeitung 9 (1963), S. 467 ff
- [16] **Petri, R. ; Teichmann, H.:** Modifizierungsmittel für Zementmörtel und -beton auf der Basis von Kunststoffen. In: Betonwerk u. Fertigteil-Technik 10 (1973), S. 725-734

- [17] **Nägele, E.:** Reaktiv verfüllte Dispersionen. Eigenschaften und Anwendungen im Bautenschutz. In: Bautenschutz - Bausanierung 9 (1986), S. 73-79
- [18] **Schulze, J.:** Redispersionspulver im Zement, Sonderdruck aus TIZ-International Nr.9, Wacker-Chemie, 1985
- [19] **Reinhard, H.:** Dispersionen synthetischer Hochpolymere. Tl. 2: Anwendung. Berlin : Springer Verlag, 1969
- [20] **DIN 53 787; Ausgabe Februar 1974:** Prüfung von wäßrigen Kunststoff-Dispersionen, Bestimmung der Mindestfilmbildetemperatur und des Weißpunktes
- [21] **Konietzko, A.:** Polymerspezifische Auswirkungen auf das Tragverhalten modifizierter zementgebundener Betone (PCC). Braunschweig, Diss. , 1988
- [22] **Rößler, G.:** Eignungsversuche an PCC-Betonersatzsystemen für die Instandsetzung von Brücken-unterschieden. (International Symposium on Concrete Polymer Composites 1991), S. 101-115
- [23] **Schorn, H.:** Betone mit Kunststoffen und andere Instandsetzungsbaustoffe. Berlin: Ernst, 1990
- [24] **Kwasny, R. ; Maultzsch, M.:** Dauerhaftigkeit von Reparaturmörteln. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung; Institut für Bauforschung, 1987. Forschungsbericht FE-NR. 15 142 R 84 H, 15 145 R 84 H. Teil 1, 2 u. 3
- [25] **Schultz, G.:** Kunststoffdispersion in mineralisch gebundenen Mörteln. In: VDI-Berichte Nr. 384 (1980), S. 25-37
- [26] **Ohama, Y.:** Polyme-Modified Mortars and concretes. Concrete Administures Handbook, S. 337-422. Park Ridge, New Jersey, USA: Edited by V.S. Ramachandran, Noyes Publications, 1984
- [27] **Großkurth, K.P. ; Konietzko, A.:** Strukturmodell thermoplastischer Polymer-additive in zementgebundenen Baustoffen.. In: Kunststoffe 79 (1989), S. 425-431
- [28] **Franke, L. ; Böttcher, R.-D.:** Struktur und Eigenschaften polymermodifizierter Zementmörtel. In: Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, (2. Internationales Kolloquium. Technische Akademie Esslingen, 1986), S. 251-265
- [29] **Henschel, R.:** Materialprüftechnische Nachweise für die Wirksamkeit von Kunststoffen im Betongefüge (PCC). Ruhr Universität Bochum, Dissertation, 1995
- [30] **Schießl, P; Alfes, C.; Sybertz, F.; Vannahme, S.:** Verendung von Kunststoffdispersionen als Zusatzstoff für Beton nach DIN 1045 bei Einwirkung umweltgefährdender Flüssigkeiten. In: Bauingenieur 68 (1993), S. 1926

- [31] **Su, Z.:** Microstructure of Polymer Cement Concrete. Delft University Press, III. Thesis Delft University of Technology, 1995
- [32] **Ohama, Y. ; Shiroishida, K.:** Freeze - Thaw Durability of Polymer Modified Mortars. Liege: Belgian Research Center for plastic and rubber materials. In: Prodeedings of the international Symposium future for plastics in new constructions and maintenance, rehabilitation repair... (1984), S. 1C.27.1. bis 1C.27.4.
- [33] **Øye, B.A.:** Repair Systems for concrete - polymer cement mortars -. Universität Trondheim, Dissertation. 1989
- [34] **Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (DAfStb):** Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen. Berlin : 1990
- [35] **Der Bundesminister für Verkehr:** Zusätzliche technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen (ZTV-SIB 90). Dortmund : Verkehrsblatt - Verlag
- [36] **DIN 50 014; Ausgabe Juli 1987:** Normklimate, Klimate und ihre technische Anwendung
- [37] **Widmann, G.:** Thermoanalyse: Anwendung, Begriffe, Methoden. ABC der Meß- und Analysentechnik. Heidelberg : Hüthig Verlag, 1984
- [38] **DIN 53 455; Ausgabe August 1991:** Prüfung von Kunststoffen, Zugversuch
- [39] **DIN 53 448; Ausgabe Mai 1977:** Prüfung von Kunststoffen, Schlagzugversuch
- [40] **Meyer, A. :** Oberflächennahe Betonschichten, Bedeutung für die Dauerhaftigkeit. In: Beton 5 (1989), S. 208-210
- [41] **DIN EN 196 Teil 1; Ausgabe Dezember 1994:** Prüfverfahren für Zement, Bestimmung der Festigkeit
- [42] **Weber, R.:** Guter Beton: Ratschläge für die richtige Betonherstellung / -bearb. Bauberatung Zement, Bundesverb. d. Dt. Zementindustrie e.V. (Hrsg.) 15. Aufl. Düsseldorf : Beton-Verlag, 1984
- [43] **DIN 18555 Teil 2; Ausgabe September 1982:** Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln, Frischmörtel mit dichten Zuschlägen, Bestimmung der Konsistenz, der Rohdichte und des Luftgehaltes
- [44] **DIN 1048 Teil 1; Ausgabe Juni 1991:** (Entwurf). Prüfverfahren für Beton, Frischbeton
- [45] **Knoblauch, H.:** Bauchemie. Düsseldorf : Werner, 1987
- [46] **Rostásy, F.S.:** Baustoffe. Stuttgart : Verlag W. Kohlhammer, 1983



- [47] **Ludwig, H.M. ; Stark, J.:** Zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von PZ - Betonen. In: Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwesen. - Weimar 41 (1995) 6/7
- [48] **Würth, E.:** Beanspruchung des Betons bei Tausalzanwendung. In: Betonwerk u. Fertigteil - Technik 43 (1977), S. 542-548
- [49] **Pühringer, J.:** Zur Materialzerstörung durch Tausalzrostwechsel über die 3 %ige NaCl - Lösung. In: Bautenschutz und Bauwerksanierung 8 (1994), S. 46-51
- [50] **Romberg, H.:** Zementsteinporen und Betoneigenschaften. In: Beton-Information 5 (1978), S. 50-55
- [51] **Schneider, U. ; Herbst, H.J.:** Porositätskennwerte von Beton. In: TIZ-International 113, (4 / 1989), S. 311 - 321
- [52] **Hinrichsmeyer, K. ; Paulmann, K. ; Steinert, J. ; Diederichs, U.:** Einsatz der Quecksilberdruckporosimetrie zur Analyse von Rißstrukturen in Beton. Hannover: Mitteilungsblatt für die Amtliche Materialprüfung in Niedersachsen, 1984 - 85, S. 47-54
- [53] **Jüntgen, H. ; Schwuger, M.:** Aussagekraft der Quecksilberporosimetrie bei der Charakterisierung poröser Stoffe. In: Chemie - Ingenieur - Technik 38 (1966), S. 1271-1278
- [54] **Sasse, H.R.; Rösler, G.:** Arbeitsbericht F 385 zum Verbundforschungsvorhaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft: Beton-Polymer-Verbunde, Teilprojekt: Frost-Karbonatisierungswiderstand von PCC. Institut für Bauforschung der Rheinisch-Westfälischen Technische Hochschule Aachen, 1994
- [55] **Setzer, J. ; Hartmann, V.:** Verbesserung der Frost-Tausalz-Widerstands-Prüfung, CDF-Test - Prüfvorschrift. In: Beton u. Fertigteiltechnik 9 (1991), S. 73-86
- [56] **Setzer, J. ; Hartmann, V.:** Prüfverfahren des Frost-Tau-Widerstandes von Beton mit Wasser (CF) oder mit Taumittel - Lösung (CDF). In: Betonwerk u. Fertigteiltechnik 12 (1994), S. 94-101
- [57] **Grübl, P.:** Porengrößenverteilung und Frosttausalzwiderstand von Beton. (2. Int. Kolloquium: Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, 02.- 04. September 1986), S.85-100
- [58] **DIN 1164 - 1 ; Ausgabe Oktober 1994:** Zement. Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen
- [59] **Manns, W.:** Elastizitätsmodul von Zementstein und Beton. In: Beton Herstellung und Verwendung 20 (1970), S. 401-405 und S. 455-460
- [60] **Walraven, Ir.J.C.:** Hochfester Beton-Herstellung. In: Betonwerk- u. Fertigteil - Technik 2 (1992)

- [61] **Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (DAfStb):** Richtlinie zur Wärmebehandlung von Beton. Beuth Verlag, September 1989
- [62] **Prüfbericht Nr. 01.41.2330.87:** Flüssiges Beton-Nachbehandlungsmittel „Sicotan Curing 761“. Osnabück, 1987
- [63] **DIN 1048 Teil 5; Ausgabe Juni 1991:** Prüfverfahren für Beton, Festbeton, gesondert hergestellte Probekörper
- [64] **DBV-Merkblatt:** Wärmebehandlung von Beton. 3. Ausgabe, Deutscher Beton Verein, 1991
- [65] **Wischers, G.:** Auswirkungen der Wärmebehandlung auf Festigkeit und Dauerhaftigkeit von Beton. In: Beton 12 (1988), S.488-493
- [66] **Der Bundesminister für Verkehr:** Technische Lieferbedingungen und Prüfvorschriften für Betonersatzsysteme aus Zementmörtel / Beton mit Kunststoffzusatz (TL / TPBE-PCC). Dortmund : Verkehrsblatt-Verlag, 1990
- [67] **Bonzel, J:** Beton bestimmter Festigkeit. Einflußgrößen und Entwurf der Zusammensetzung. Zementtaschenbuch. 48.Ausgabe, 1984
- [68] **ACI Committee 224:** Control of cracking in Concrete Structures. ACI 224R-80 (1980).

## LEBENS LAUF

- 17.05.1960      geboren in Bremen als Sohn der Eheleute  
Helmuth und Martha Herrmann, geb. Strüßmann
- 1967 - 1971      Volksschule Osterhagen - Ihlpohl,  
Landkreis Osterholz Scharmbeck
- 1971 - 1977      Schulverbund Lesum in Bremen
- 1977 - 1980      Schulzentrum des Sekundarbereichs II an der  
Bördestraße in Bremen - Gymnasium -  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
- 1980 - 1982      Bundeswehr (Soldat auf Zeit),  
Beendigung des Dienstverhältnisses als Unteroffizier
- 1982 - 1991      Studium des Bauingenieurwesens an der TU Braunschweig  
Abschluß: Diplom
- 1985 - 1991      wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Baustoffe,  
Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig;  
Abteilung „Struktur und Anwendung der Baustoffe“
- seit 06/1991      wissenschaftlicher Mitarbeiter des Instituts für Baustoffe,  
Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig;  
Abteilung „Struktur und Anwendung der Baustoffe“

Schmidt Buchbinderei & Druckerei  
Hamburger Straße 267  
38114 Braunschweig  
Telefon 0531/ 33 75 89  
Telefax 0531/ 34 44 49  
e-mail Schmidt.Druck.BS@t-online.de

Druck auf chlorfrei gebleichtem Papier